

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-142156

(43) Date of publication of application : 16.05.2003

(51)Int.Cl. H01M 10/40  
C08J 3/24  
H01B 1/06  
H01M 2/16  
// C08L 33:00

(21)Application number : **2001-333444**  
(71)Applicant : **SAMSUNG SDI CO LTD**

(22)Date of filing : **30.10.2001**  
(72)Inventor : **YAMAGUCHI TAKITARO  
SHIMIZU RYUICHI**

(54) POLYMER ELECTROLYTE, LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND  
MANUFACTURING METHOD FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymer electrolyte that has an excellent heat resistance, eliminates the risk of dissolution even at a high temperature, and can exist inside the battery certainly, a lithium secondary battery equipped with the polymer electrolyte, and a manufacturing method for such lithium secondary batteries.

**SOLUTION:** The polymer electrolyte is equipped at least with an organic electrolytic solution in which lithium salts are dissolved in an aprotic solvent and composite fibers holding the electrolytic solution, wherein the composite fibers are furnished with easy-to-gel fibers having acid radicals and easy-to-gel functional radicals and capable of being gelled easily by aprotic solvent and non-gelling fibers not to be gelled by aprotic solvent and are bridged by a basic bridging agent of at least two valency or more to generate bridging in the easy-to-gel fibers, while the easy-to-gel fibers are gelled by the organic electrolytic solution.

**\* NOTICES \***

**JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] A polymer electrolyte which possesses at least organic electrolysis liquid which comes to dissolve lithium salt in an aprotic solvent, and a bicomponent fiber holding said electrolysis solution, comprising:

Said bicomponent fiber carries out two or more owners of an acidic group and the \*\* gelling functional group respectively, and is a \*\* gelation fiber gelable with an aprotic solvent.

A non-gelation fiber which is not gelable with an aprotic solvent.

[Claim 2] The polymer electrolyte according to claim 1, wherein said acidic groups which said \*\* gelation fiber has are a carboxyl group and/or a sulfonic group.

[Claim 3] The polymer electrolyte according to claim 1 or 2, wherein said basic cross linking agent uses as the main ingredients a compound which has one or more aziridine rings.

[Claim 4] A polymer electrolyte which possesses at least organic electrolysis liquid which comes to dissolve lithium salt in an aprotic solvent, and a bicomponent fiber holding said electrolysis solution, comprising:

Said bicomponent fiber carries out two or more owners of a basic group and the \*\* gelling functional group respectively, and is a \*\* gelation fiber gelable with an aprotic solvent.

A non-gelation fiber which is not gelable with an aprotic solvent.

[Claim 5] The polymer electrolyte according to claim 4, wherein said basic groups which said \*\* gelation fiber has are a pyridyl group and/or a dimethylamino group.

[Claim 6]The polymer electrolyte according to claim 4 or 5, wherein said acid cross linking agent is any one or these two mixtures or more in following the (1) - (6).

HOOC-Cm<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-m<sub>2</sub>-COOH (1)

HOOC-(CH<sub>2</sub>O) m<sub>3</sub>-COOH (2)

HOOC-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O) m<sub>3</sub>-COOH (3)

HO<sub>3</sub>S-Cm<sub>4</sub>H<sub>2</sub>-m<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>H (4)

HO<sub>3</sub>S-(CH<sub>2</sub>O) m<sub>5</sub>-SO<sub>3</sub>H (5)

HO<sub>3</sub>S-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O) m<sub>5</sub>-SO<sub>3</sub>H (6)

However, m<sub>2</sub>, m<sub>3</sub>, m<sub>4</sub>, and m<sub>5</sub> are 0≤m<sub>2</sub>≤50, 1≤m<sub>3</sub>≤50, 0≤m<sub>4</sub>≤50, and 1≤m<sub>5</sub>≤50, respectively.

[Claim 7]The polymer electrolyte according to any one of claims 1 to 6, wherein said \*\* gelling functional groups are a cyano group and/or a methoxycarbonyl group.

[Claim 8]A lithium secondary battery comprising:

The polymer electrolyte according to any one of claims 1 to 7.

An anode which can do occlusion and discharge of lithium, and a negative electrode.

[Claim 9]A polymer electrolyte and lithium Occlusion, an anode which can be emitted, and a negative electrode, Are a manufacturing method of a lithium secondary battery possessing a battery container which stores said polymer electrolyte, said anode, and said negative electrode, carry out two or more owners of an acidic group and the \*\* gelling functional group respectively, and A \*\* gelation fiber gelable with an aprotic solvent, Between a base polymer preparation process which bicomponent-fiber-izes a non-gelation fiber which is not gelable with an aprotic solvent, and obtains base polymer, and said anode and said negative electrode, An electrode group manufacturing process which considers it as an electrode group on both sides of said base polymer at least, and stores this electrode group to said battery container further, a bridge is constructed in said \*\* gelation fiber -- with a basic cross linking agent more than divalent at least. A manufacturing method of a lithium secondary battery which possesses a gelling process of mixing organic electrolysis liquid which comes to dissolve lithium salt in an aprotic solvent, preparing gelling liquid, and adding this gelling liquid to an electrode group in said battery container, and is characterized by things.

[Claim 10]A polymer electrolyte and lithium Occlusion, an anode which can be emitted, and a negative electrode, It is a manufacturing method of a lithium secondary battery possessing a battery container which stores said polymer electrolyte, said anode, and said negative electrode, Carry out two or more owners of a basic group and the \*\* gelling functional group

respectively, and A \*\* gelation fiber gelable with an aprotic solvent, Between a base polymer preparation process which bicomponent-fiber-izes a non-gelation fiber which is not gelable with an aprotic solvent, and obtains base polymer, and said anode and said negative electrode, An electrode group manufacturing process which considers it as an electrode group on both sides of said base polymer at least, and stores this electrode group to said battery container further, Mix an acid cross linking agent more than divalent and organic electrolysis liquid which comes to dissolve lithium salt in an aprotic solvent at least which construct a bridge in said \*\* gelation fiber, and gelling liquid is prepared, A manufacturing method of a lithium secondary battery which possesses a gelling process of adding this gelling liquid to an electrode group in said battery container, and is characterized by things.

[Claim 11]A manufacturing method of the lithium secondary battery according to claim 9 or 10 which possesses a heating process heated on condition of for 10 to 600 minutes in 40-85 \*\* after said gelling process, and is characterized by things.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the lithium secondary battery provided with the polymer electrolyte and the polymer electrolyte, and the manufacturing method of this lithium secondary battery.

[0002]

[Description of the Prior Art]In order to meet the needs of a portable electronic apparatus that a small weight saving and highly efficient-ization are progressing, the further slimming down of a lithium secondary battery and improvement in shape flexibility are called for. So, these days, the lithium secondary battery which aimed at slimming down and improvement in shape flexibility is provided by transposing the electrolyte of a lithium secondary battery to a polymer electrolyte from conventional organic electrolysis liquid.

[0003]The cell using the above-mentioned polymer electrolyte is divided roughly, and is classified into two kinds of things, a physical gel cell and a chemical gel cell, according to the difference of a manufacturing method. An example of the manufacturing method of a physical gel cell is described below. First, by adding and heating organic electrolysis liquid to high molecular polymer, the anode and negative electrode which dissolved high molecular polymer,

formed the paste, applied the paste of this elevated-temperature melting state to the anode and the negative electrode, and applied these pastes are laminated via a separator, and it is considered as a unit cell. It becomes a polymer battery of physical gel by storing and obturating this unit cell to a battery container. It swells in high molecular polymer for considering it as this physical gel with organic electrolysis liquid, and is easy to gel at ordinary temperature in it, and material which is dissolved by organic electrolysis liquid at about 80-100 °C is chosen as it.

[0004]Next, an example of the manufacturing method of a chemical gel cell is described below. First, after laminating an anode, a separator, and a negative electrode and considering it as an electrode group, while storing this electrode group to a battery container, the monomer and polymerization initiator which have organic electrolysis liquid and a vinyl group are poured in. When a monomer reacts to a polymerization initiator and a monomer polymerizes within a battery container by this, it becomes a polymer battery of gel polymer electrolyte slack chemical gel. The monomer which may make polymer which swells with organic electrolysis liquid and is easy to gel at ordinary temperature generate is chosen as the above-mentioned monomer.

[0005]Since it has the ionic conductivity of about 2-3 mS/cm, above-mentioned physical gel and chemical gel are applicable as an electrolyte of a lithium secondary battery.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, in the lithium secondary battery using the above-mentioned physical gel, when the temperature of the cell rose, for example according to the external factor, the high molecular polymer which constitutes physical gel dissolved in organic electrolysis liquid, and liquefied, and there was a problem that liquid leakage occurred.

[0007]In the lithium secondary battery using the above-mentioned chemical gel on the other hand, The unreacted polymerization initiator remained in the cell and there was a problem that do not have an adverse effect on the charge-and-discharge reaction of a cell, or the generation of gas does not break out within a cell with the reaction of a polymerization initiator and a monomer, and also the case where the polymerization reaction of a monomer is insufficient arose, and a polymer electrolyte was not formed.

[0008]In light of the above-mentioned circumstances, this invention is \*\*\*\*. the purpose is to provide the lithium secondary battery provided with the polymer electrolyte which is alike and excellent, and does not dissolve in the time of an elevated temperature, either, and may certainly exist within a cell, and this polymer electrolyte, and the manufacturing method of this lithium secondary battery.

[0009]

[Means for Solving the Problem]In order to attain the above-mentioned purpose, this invention adopted the following composition. Organic electrolysis liquid which comes to dissolve lithium salt in an aprotic solvent as for a polymer electrolyte of this invention, Are a bicomponent fiber holding said electrolysis solution a polymer electrolyte provided at least, and said bicomponent fiber, Carry out two or more owners of an acidic group and the \*\* gelling functional group respectively, and have a \*\* gelation fiber gelable with an aprotic solvent, and a non-gelation fiber which is not gelable with an aprotic solvent, and. It is characterized by a thing which construct a bridge in said \*\* gelation fiber and for which the bridge is constructed at least by basic cross linking agent more than divalent, and said \*\* gelation fiber is gelled with said organic electrolysis liquid.

[0010]Since a \*\* gelation fiber swells and gels with organic electrolysis liquid according to the built polymer electrolyte, organic electrolysis liquid can be united with a bicomponent fiber. Since a non-gelation fiber is contained and the bridge is constructed over an acidic group of a \*\* gelation fiber by basic cross linking agent, it is easy to maintain a skeleton of a bicomponent fiber. Therefore, a gelling portion of a bicomponent fiber does not dissociate from other portions of a bicomponent fiber with organic electrolysis liquid. Since bridge construction is based on an acid-base reaction, conversion is very high, formation of the structure of cross linkage is performed uniformly, and there is no possibility that bridge construction may become insufficient. Since it is the structure where an acidic group and a basic cross linking agent of a \*\* gelation fiber react, and the bridge is constructed over them, the structure of cross linkage does not break at the time of an elevated temperature. Therefore, organic electrolysis liquid is held certainly and a polymer electrolyte excellent in heat resistance can be constituted.

[0011]In the above-mentioned polymer electrolyte, it is preferred that said acidic groups which said \*\* gelation fiber has are a carboxyl group and/or a sulfonic group. In this case, since an acidic group with comparatively high acidity and a basic cross linking agent react, it becomes possible to form the firm structure of cross linkage.

[0012]Although a compound which is a base more than divalent and has an aziridine ring (ethylene amine group) in the above-mentioned polymer electrolyte, compounds which have an amino group, or these mixtures can be used conveniently, It is preferred to use as the main ingredients a compound which has an aziridine ring, and a compound which especially has an aziridine ring two or more. In this case, in addition to a neutralization reaction by the usual acid-base, since an acidic group of a \*\* gelation fiber and combination also by ring opening reaction of an aziridine ring are possible for an aziridine ring, it is firmly combinable with an acidic group only by the usual neutralization reaction rather than a combinable basic cross linking agent. A

basic cross linking agent which has an aziridine ring is gelled by configuring in lithium contained in lithium salt. A basic cross linking agent is able for an aziridine ring to carry out ring breakage and to polymerize mutually. It carries out, and a polymer electrolyte will take the very complicated structure of cross linkage in this case as \*\*, and the organic electrolysis liquid maintenance effect and heat resistance can constitute a more outstanding polymer electrolyte.

[0013]Organic electrolysis liquid which comes to dissolve lithium salt in an aprotic solvent as for a polymer electrolyte of this invention, Are a bicomponent fiber holding said electrolysis solution a polymer electrolyte provided at least, and said bicomponent fiber, Carry out two or more owners of a basic group and the \*\* gelling functional group respectively, and have a \*\* gelation fiber gelable with an aprotic solvent, and a non-gelation fiber which is not gelable with an aprotic solvent, and. It is characterized by a thing which construct a bridge in said \*\* gelation fiber and for which the bridge is constructed at least by acid cross linking agent more than divalent, and said \*\* gelation fiber is gelled with said organic electrolysis liquid.

[0014]Since a \*\* gelation fiber swells and gels with organic electrolysis liquid according to the built polymer electrolyte, organic electrolysis liquid can be united with a bicomponent fiber. Since a non-gelation fiber is contained and the bridge is constructed over a basic group of a \*\* gelation fiber by acid cross linking agent, it is easy to maintain a skeleton of a bicomponent fiber. Therefore, a gelling portion of a bicomponent fiber does not dissociate from other portions of a bicomponent fiber with organic electrolysis liquid. Since bridge construction is based on an acid-base reaction, conversion is very high, formation of the structure of cross linkage is performed uniformly, and there is no possibility that bridge construction may become insufficient. Since it is the structure where a basic group and an acid cross linking agent of a \*\* gelation fiber react, and the bridge is constructed over them, the structure of cross linkage does not break at the time of an elevated temperature. Therefore, organic electrolysis liquid is held certainly and a polymer electrolyte excellent in heat resistance can be constituted.

[0015]In the above-mentioned polymer electrolyte, it is preferred that said basic groups which said \*\* gelation fiber has are a pyridyl group and/or a dimethylamino group. In this case, since a basic group with a comparatively high basicity and an acid cross linking agent react, it becomes possible to form the firm structure of cross linkage.

[0016]In the above-mentioned polymer electrolyte, it is preferred that said acid cross linking agent is any one or these two mixtures or more in following the (1) - (6).

HOOC-Cm<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-m<sub>2</sub>-COOH (1)

HOOC-(CH<sub>2</sub>O) m<sub>3</sub>-COOH (2)

HOOC-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O) m<sub>3</sub>-COOH (3)

$\text{HO}_3\text{S}-\text{Cm}_4\text{H}_2-\text{m}_4-\text{SO}_3\text{H}$  (4)

$\text{HO}_3\text{S}-(\text{CH}_2\text{O}) \text{m}_5-\text{SO}_3\text{H}$  (5)

$\text{HO}_3\text{S}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}) \text{m}_5-\text{SO}_3\text{H}$  (6)

(However,  $\text{m}_2$ ,  $\text{m}_3$ ,  $\text{m}_4$ , and  $\text{m}_5$  are  $0 \leq \text{m}_2 \leq 50$ ,  $1 \leq \text{m}_3 \leq 50$ ,  $0 \leq \text{m}_4 \leq 50$ , and  $1 \leq \text{m}_5 \leq 50$ , respectively.)

[0017]In each of above-mentioned polymer electrolytes, it is preferred that said \*\* gelling functional groups are a cyano group and/or a methoxycarbonyl group. In this case, since it has either [ at least ] a cyano group or a methoxycarbonyl group as a \*\* gelling functional group and these bases show high solubility to organic electrolysis liquid, it becomes possible to make a \*\* gelation fiber gel easily.

[0018]This invention is characterized by a lithium secondary battery comprising the following.  
A polymer electrolyte given in either of previous.

An anode which can do occlusion and discharge of lithium, and a negative electrode.

Since it has the above-mentioned polymer electrolyte according to the built lithium secondary battery, There is no possibility that a polymer electrolyte may liquefy at the time of an elevated temperature, or a problem that formation of a polymer electrolyte is insufficient may arise, and while excelling in safety, it becomes possible to constitute a lithium secondary battery excellent in a cycle characteristic.

[0019]Next, a manufacturing method of a lithium secondary battery of this invention, A polymer electrolyte and lithium Occlusion, an anode which can be emitted, and a negative electrode, Are a manufacturing method of a lithium secondary battery possessing a battery container which stores said polymer electrolyte, said anode, and said negative electrode, carry out two or more owners of an acidic group and the \*\* gelling functional group respectively, and A \*\* gelation fiber gelable with an aprotic solvent, Between a base polymer preparation process which bicomponent-fiber-izes a non-gelation fiber which is not gelable with an aprotic solvent, and obtains base polymer, and said anode and said negative electrode, An electrode group manufacturing process which considers it as an electrode group on both sides of said base polymer at least, and stores this electrode group to said battery container further, At least, a basic cross linking agent more than divalent and organic electrolysis liquid which comes to dissolve lithium salt in an aprotic solvent which construct a bridge in said \*\* gelation fiber are mixed, gelling liquid is prepared, and a gelling process of adding this gelling liquid to an electrode group in said battery container is provided.

[0020]Since according to the manufacturing method of a built lithium secondary battery base polymer is beforehand inserted into a battery container, a basic cross linking agent is added



with organic electrolysis liquid afterwards and a bridge is constructed in base polymer, It becomes possible to be able to form a polymer electrolyte within a battery container, to simplify a manufacturing process to a lithium secondary battery, and to make productivity high. Since the polymerization initiator is unnecessary, a resultant of a polymerization initiator remains in a polymer electrolyte, and it does not have an adverse effect on a charge-and-discharge reaction, and the generation of gas accompanying a reaction of a polymerization initiator does not break out, either. It includes to an inside of an anode and a negative electrode, and since it becomes the electrolyte in which the whole was gelled, an outstanding battery characteristic is obtained.

[0021]A manufacturing method of a lithium secondary battery of this invention, A polymer electrolyte and lithium Occlusion, an anode which can be emitted, and a negative electrode, It is a manufacturing method of a lithium secondary battery possessing a battery container which stores said polymer electrolyte, said anode, and said negative electrode, Carry out two or more owners of a basic group and the \*\* gelling functional group respectively, and A \*\* gelation fiber gelable with an aprotic solvent, Between a base polymer preparation process which bicomponent-fiber-izes a non-gelation fiber which is not gelable with an aprotic solvent, and obtains base polymer, and said anode and said negative electrode, An electrode group manufacturing process which considers it as an electrode group on both sides of said base polymer at least, and stores this electrode group to said battery container further, At least, an acid cross linking agent more than divalent and organic electrolysis liquid which comes to dissolve lithium salt in an aprotic solvent which construct a bridge in said \*\* gelation fiber are mixed, gelling liquid is prepared, and a gelling process of adding this gelling liquid to an electrode group in said battery container is provided.

[0022]Since according to the manufacturing method of a built lithium secondary battery base polymer is beforehand inserted into a battery container, an acid cross linking agent is added with organic electrolysis liquid afterwards and a bridge is constructed in base polymer, It becomes possible to be able to form a polymer electrolyte within a battery container, to simplify a manufacturing process to a lithium secondary battery, and to make productivity high. Since the polymerization initiator is unnecessary, a resultant of a polymerization initiator remains in a polymer electrolyte, and it does not have an adverse effect on a charge-and-discharge reaction, and the generation of gas accompanying a reaction of a polymerization initiator does not break out, either. It includes to an inside of an anode and a negative electrode, and since it becomes the electrolyte in which the whole was gelled, an outstanding battery characteristic is obtained.

[0023]A manufacturing method of a lithium secondary battery of this invention possesses a heating process which is a manufacturing method of a lithium secondary battery of a statement

previously, and is heated on condition of for 10 to 600 minutes in 40-85 °C after said gelling process. Since a cell is heat-treated after a gelling process according to the manufacturing method of a built lithium secondary battery, polymer by basicity or an acidic compound can be made to be able to construct a bridge thoroughly, and a polymer electrolyte whose shape was stable can be obtained. It is also possible by changing a copolymerization ratio of a gelation fiber to use needlessness of a heating process.

[0024]

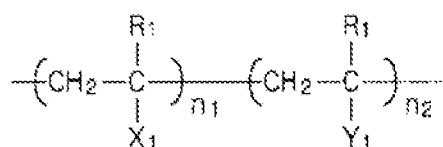
[Embodiment of the Invention][A 1st embodiment] The polymer electrolyte which held organic electrolysis liquid to the bicomponent fiber which makes a skeleton a non-gelation fiber, the gelation fiber which has an acidic group, and a basic cross linking agent as a 1st embodiment is explained.

[0025]In this embodiment, although polypropylene or a polyethylene fiber is preferred as a non-gelation fiber, can use polyethylene terephthalate, polystyrene, nylon, cellulose, etc., but. If it does not gel with an electrolysis solution or is by the substance which is hard to gel, it will not be limited to these.

[0026]In this embodiment, the polymer electrolyte shown in the following [Figure 1] as an example of a gelation fiber can be illustrated. Substituent R<sub>1</sub> is either one of H or CH<sub>3</sub> and these mixtures during [the-izing 1]. Substituent X<sub>1</sub> is said gelation functional group, and is either one of COOCH<sub>3</sub> or CN and these mixtures. Substituent Y<sub>1</sub> is said acidic group and is either one of COOH or SO<sub>3</sub>H and these mixtures. n<sub>1</sub> and n<sub>2</sub> are degrees of polymerization, the ranges of n<sub>1</sub> are 100-10000, and the ranges of n<sub>2</sub> are 10-10000. More preferably, the ranges of n<sub>1</sub> are 100-10000, and the ranges of n<sub>2</sub> are 10-1000. If less than the above-mentioned range, since the mobility of a polymer electrolyte will become high and the range of a degree of polymerization will not solidify [mobility], if the above-mentioned range is exceeded undesirably, since a molecular weight will become huge and will no longer be gelled with organic electrolysis liquid, it is not desirable. The repeating unit which attached n<sub>1</sub>, and the repeating unit which attached n<sub>2</sub> were intermingled at random mutually, and has polymerized.

[0027]

[Formula 1]



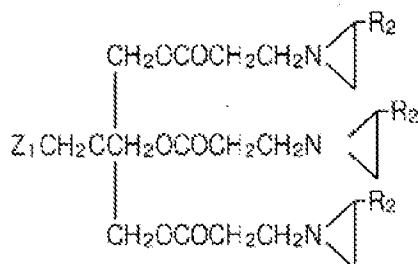
[0028]Although the compound which a basic cross linking agent is a base more than divalent in

this embodiment, and has an aziridine ring, the compounds which have an amino group, or these mixtures can be used conveniently, It is preferred to use as the main ingredients the compound which has an aziridine ring, and the compound which especially has an aziridine ring two or more.

[0029]as the desirable example of the compound which has an aziridine ring -- the following -- the compounds expressed with the structural formula shown in the compound expressed with the structural formula shown in [the-izing 2] or the [-izing 3] or these mixtures can be mentioned. However, substituent  $R_2$  in the following structural formula is either one of H or  $CH_3$  and these mixtures. Substituent  $Z_1$  is any of H,  $CH_3$ , and OH, or these mixtures.

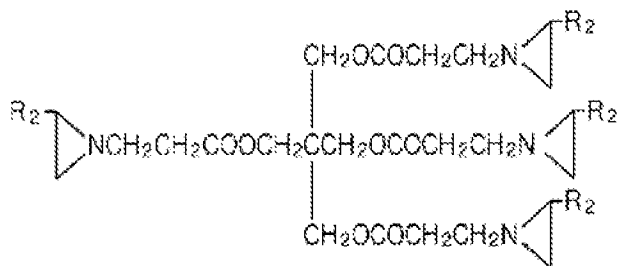
[0030]

[Formula 2]



[0031]

[Formula 3]

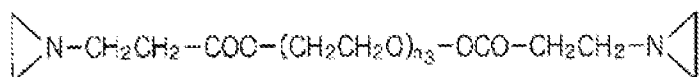


[0032]As other examples of the compound which has an aziridine ring, the following -- everything but a compound that is expressed with the structural formula shown in the compound expressed with the structural formula shown in [the-izing 4], or the [-izing 5], trimethylolpropanetrakis (a 2-methyl-1-aziridine pro -- pinate -- [trimethylolpropane-tris (2-methyl-1-aziridinepropionate)].) A N,N-hexamethylene 1,6-screw (1-aziridine carboxyamide) [N, N-hexamethylene-1,6-bis (1-aziridinecarboxyamide)] etc. can be mentioned. As for these compounds, it is preferred to use it simultaneously with the compound expressed with the structural formula shown in the compound expressed with the structural formula shown in the

above-mentioned [-izing 2] or the [-izing 3].  $n_3$  in the structural formula shown in [the-izing 4] has the preferred range of 0-10, and its range of 0-10 is [  $n_4$  in the structural formula shown in [the-izing 5] ] preferred.

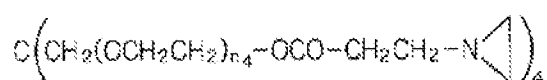
[0033]

[Formula 4]



[0034]

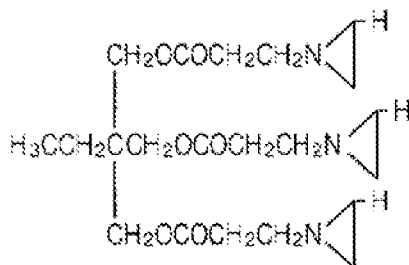
[Formula 5]



[0035]As a basic cross linking agent of this embodiment, also in the above-mentioned various compounds, [trimethylolpropane-tri-beta-aziridiny]propionate] [ trimethylolpropanetri-beta-aziridiny] pro pinnate ] in particular, it is shown in [the-izing 6]. Each of  $R_1$  of (the following, TAZM, the notation), and the [-izing 2] and  $Z_1$  is made into  $\text{CH}_3$ . The compound shown with the structural formula of [the-izing 7] (structure which made H of TAZM  $\text{CH}_3$ ). the tetramethylolmethanetri-beta-aziridiny] pro who shows (the following, Me-TAZM, the notation), and the [-izing 8] -- pinnate -- [tetramethylolmethane-tri-beta-aziridiny]propionate] (the following, TAZO, and notation). Or especially the mixture containing these is preferred.

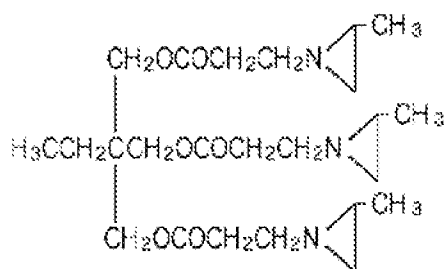
[0036]

[Formula 6]



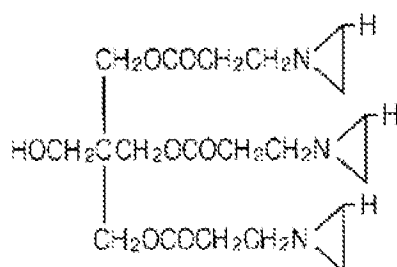
[0037]

[Formula 7]



[0038]

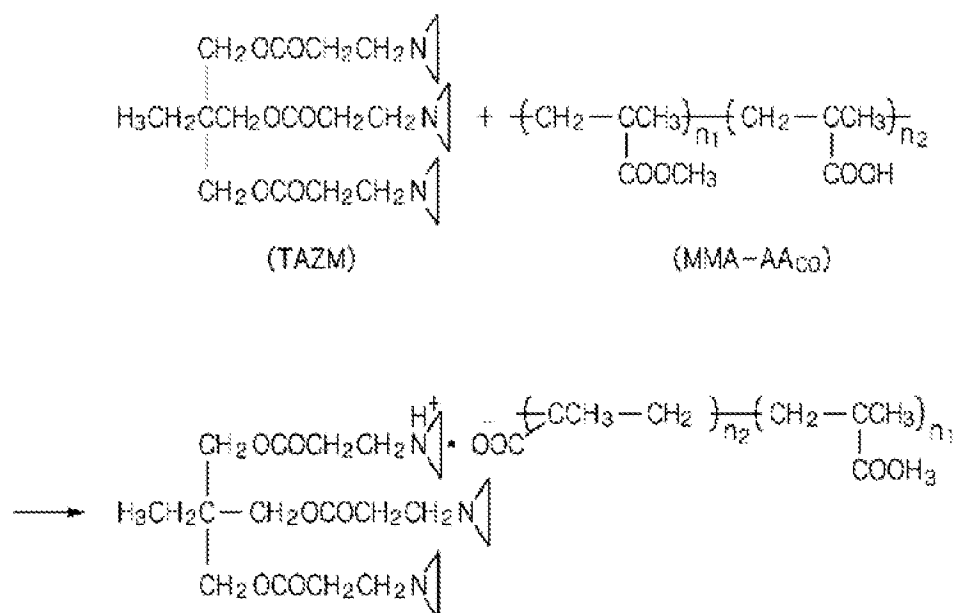
[Formula 8]



[0039]Next, bridge construction of the \*\* gelation fiber by a basic cross linking agent in case a basic cross linking agent has an aziridine ring is explained. The crosslinking reaction in this case occurs by both the neutralization reaction by the usual acid-base, or both [ either or ] of an aziridine ring (ethyleneimine group). The example of a neutralization reaction is shown in the following [-izing 9], and the example of ring opening reaction is shown in the following [-izing 10], respectively. In the [-izing 9] and the [-izing 10], it explains taking the case of TAZM as a basic cross linking agent. Substituent  $R_1$  in [the-izing 1] is made into  $CH_3$  as a \*\* gelation fiber, Substituent  $X_1$  (\*\* gelling functional group) is made into  $COOCH_3$ , and it explains taking the case of the methacrylic acid methyl-acrylic acid copolymer (MMA-AAco) which set substituent  $Y_1$  (acidic group) to  $COOH$ .

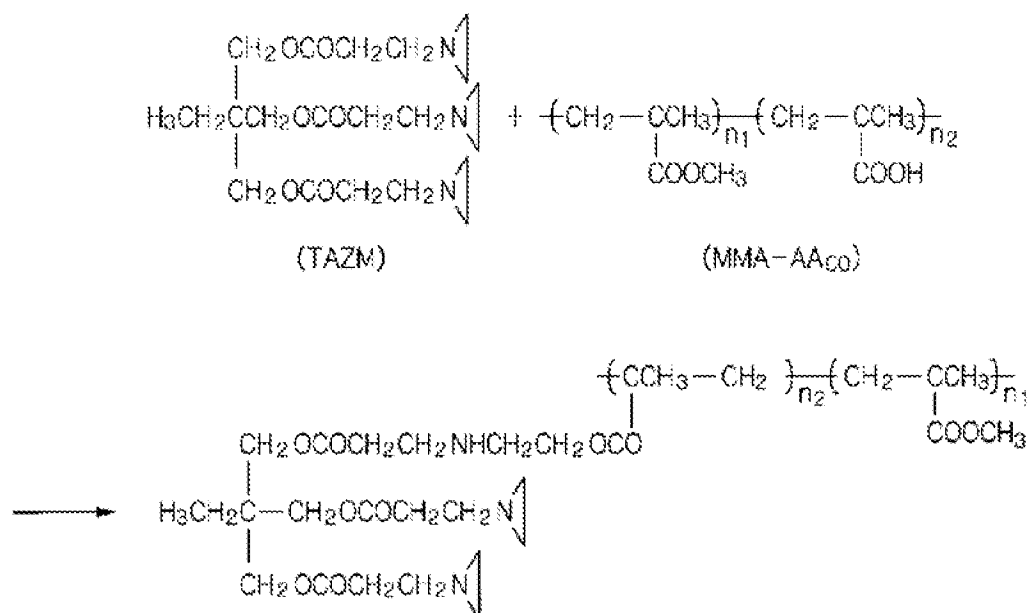
[0040]

[Formula 9]



[0041]

[Formula 10]



[0042]As shown in the above [the-izing 9] and the [-izing 10], TAZM has three aziridine rings which consist of cyclic structures which contain N (nitrogen atom) in one molecule, and these three aziridine rings function as a basic group. On the other hand, many CH<sub>3</sub> groups, COOCH<sub>3</sub> groups, and COOH groups combine MMA-AA<sub>CO</sub> with the main chain of polymethylene, and this COOH group functions as an acidic group. Thus, TAZM and MMA-AA<sub>CO</sub> possess two or more

basic groups and acidic groups, respectively, and when these acidic groups and a basic group react, the bridging body of the three-dimensional structure as shown in drawing 1 is obtained.

[0043]In this embodiment, a thing which comes to dissolve lithium salt in an aprotic solvent is preferred as organic electrolysis liquid. Organic electrolysis liquid is held in a bicomponent fiber by dissolving a \*\* gelling functional group and making the \*\* gelation fiber itself gel. When a basic cross linking agent has an aziridine ring, it gels, also when a basic cross linking agent configures in lithium contained in organic electrolysis liquid, and organic electrolysis liquid is held in a bicomponent fiber.

[0044]As an aprotic solvent, propylene carbonate, ethylene carbonate, Butylene carbonate, benzonitrile, acetonitrile, a tetrahydrofuran, 2-methyltetrahydrofuran, gamma-butyrolactone, dioxolane, 4-methyl-dioxolane, N, and N-dimethylformamide, dimethylacetamide, Dimethyl sulfoxide, dioxane, 1,2-dimethoxyethane, sulfolane, A dichloroethane, chlorobenzene, nitrobenzene, dimethyl carbonate, Methylethyl carbonate, diethyl carbonate, methylpropyl carbonate, Methyliso propyl carbonate, ethyl butyl carbonate, dipropyl carbonate, Diisopropyl carbonate, dibutyl carbonate, a diethylene glycol, Aprotic solvents, such as wood ether, or a mixed solvent which mixed two or more sorts in these solvents can be illustrated, While any one of propylene carbonate, ethylene carbonate, and the butylene carbonate is certainly included especially, it is preferred that any one of dimethyl carbonate, methylethyl carbonate, and the diethyl carbonate is certainly included.

[0045]As lithium salt,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ ,  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAlO}_4$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ , and  $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$  (however, x.) As for y, what can illustrate a thing which makes it come to mix one sort or two sorts or more of lithium salt of a natural number,  $\text{LiCl}$ , the  $\text{LiI}(\text{s})$ , etc., and contains any one of  $\text{LiPF}_6$  and the  $\text{LiBF}_4$  especially is preferred. In addition to this, what is known from the former can also be used as nonaqueous electrolyte of a lithium secondary battery.

[0046]In this embodiment, a rate of a non-gelation fiber occupied to a non-gelation fiber and a \*\* gelation fiber has the preferred range of 10 - 99 mass %. A rate of a \*\* gelation fiber occupied to a non-gelation fiber and a \*\* gelation fiber has the preferred range of 1 - 90 mass %. As for a ratio of a \*\* gelation fiber and organic electrolysis liquid, in this embodiment, being referred to as 1:99-30:70 is preferred. It is because the mobility of a polymer electrolyte becomes high, so it is not desirable if the above-mentioned range is exceeded undesirably, since ionic conductivity will fall, if there are few ratios of organic electrolysis liquid than the above-mentioned range. As for content of a basic cross linking agent in organic electrolysis liquid, it is preferred to consider it as 0.5 - 50 mass %.

[0047] Since a \*\* gelation fiber swells and gels with organic electrolysis liquid according to the polymer electrolyte of this embodiment, organic electrolysis liquid can be united with a bicomponent fiber. Since a non-gelation fiber is contained and the bridge is constructed over an acidic group of a \*\* gelation fiber by basic cross linking agent, it is easy to maintain a skeleton of a bicomponent fiber. Therefore, a gelling portion of a bicomponent fiber does not dissociate from other portions of a bicomponent fiber with organic electrolysis liquid. Since bridge construction is based on an acid-base reaction, conversion is very high, formation of the structure of cross linkage is performed uniformly, and there is no possibility that bridge construction may become insufficient. Since it is the structure where an acidic group and a basic cross linking agent of a \*\* gelation fiber react, and the bridge is constructed over them, the structure of cross linkage does not break at the time of an elevated temperature. Therefore, organic electrolysis liquid is held certainly and a polymer electrolyte excellent in heat resistance can be constituted.

[0048] [A 2nd embodiment] A polymer electrolyte which held organic electrolysis liquid to a bicomponent fiber which makes a skeleton a non-gelation fiber, a \*\* gelation fiber which has a basic group, and an acid cross linking agent as a 2nd embodiment is explained.

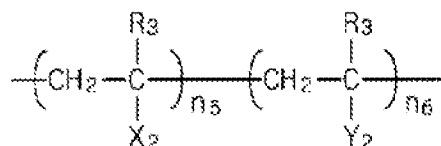
[0049] In this embodiment, although polypropylene or a polyethylene fiber is preferred as a non-gelation fiber, can use polyethylene terephthalate, polystyrene, nylon, cellulose, etc., but. If it does not gel with an electrolysis solution or is by a substance which is hard to gel, it will not be limited to these.

[0050] In this embodiment, a polymer electrolyte shown in the following [Figure 11] as an example of a \*\* gelation fiber can be illustrated. Substituent  $R_3$  is either one of H or  $CH_3$  and these mixtures during [Figure 11]. Substituent  $X_2$  is said \*\* gelling functional group, and is either one of  $COOCH_3$  or CN and these mixtures. Substituent  $Y_2$  is said basic group and is either of the  $C_5H_4N$  or  $Cm_1H2-m_1N(CH_3)_2$  (however,  $0 \leq m_1 \leq 10$ ), or these mixtures.  $n_5$  and  $n_6$  are degrees of polymerization, ranges of  $n_5$  are 100-10000, and ranges of  $n_6$  are 10-1000. If less than the above-mentioned range, since the mobility of a polymer electrolyte will become high and the range of a degree of polymerization will not solidify [mobility], if the above-mentioned range is exceeded undesirably, since a molecular weight will become huge and will no longer be gelled with organic electrolysis liquid, it is not desirable. A repeating unit which attached  $n_5$ , and a repeating unit which attached  $n_6$  were intermingled at random mutually, and has polymerized.

[0051]

[Formula 11]





[0052] In this embodiment, an acid cross linking agent is acid more than divalent, and can illustrate what is expressed by either of following the (1) - (6), or these mixtures.

HOOC-Cm<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-m<sub>2</sub>-COOH (1)

HOOC-(CH<sub>2</sub>O) m<sub>3</sub>-COOH (2)

HOOC-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O) m<sub>3</sub>-COOH (3)

HO<sub>3</sub>S-Cm<sub>4</sub>H<sub>2</sub>-m<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>H (4)

HO<sub>3</sub>S-(CH<sub>2</sub>O) m<sub>5</sub>-SO<sub>3</sub>H (5)

HO<sub>3</sub>S-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O) m<sub>5</sub>-SO<sub>3</sub>H (6)

However, m<sub>2</sub>, m<sub>3</sub>, m<sub>4</sub>, and m<sub>5</sub> are 0 ≤ m<sub>2</sub> ≤ 50, 1 ≤ m<sub>3</sub> ≤ 50, 0 ≤ m<sub>4</sub> ≤ 50, and 1 ≤ m<sub>5</sub> ≤ 50, respectively. The acidic compound illustrated above is divalent acid which has at a time two the COOH groups (carboxyl group) or SO<sub>3</sub>H bases (sulfonic group) which show the acidity which shows acidity, respectively. If there is less range of m<sub>2</sub> in the structural formula of the above-mentioned acidic compound, m<sub>3</sub>, m<sub>4</sub>, and m<sub>5</sub> than the above-mentioned range, Since it will become that a bridging body gets stiff and it is hard to gel with organic electrolysis liquid if the above-mentioned range is exceeded undesirably, since it becomes difficult to make a bridging body, it is not desirable.

[0053] Next, bridge construction of a \*\* gelation fiber by an acid cross linking agent is explained. Crosslinking reaction in this case is based on a neutralization reaction by acid-base. Namely, one basic group of the C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N or Cm<sub>1</sub>H<sub>2</sub>-m<sub>1</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, A bridging body is formed by reaction with an acidic group of either one of a COOH group (carboxyl group) or an SO<sub>3</sub>H basis (sulfonic group). A \*\* gelation fiber and an acid cross linking agent possess two or more basic groups and acidic groups, respectively, and when these acidic groups and a basic group react, a bridging body of two dimensions or the three-dimensional structure is obtained.

[0054] In this embodiment, as organic electrolysis liquid, a thing which comes to dissolve lithium salt in an aprotic solvent is preferred, and what was illustrated in a 1st embodiment can be used. Organic electrolysis liquid is held in a bicomponent fiber by dissolving a \*\* gelling functional group and making the \*\* gelation fiber itself gel.

[0055] In this embodiment, a rate of a non-gelation fiber occupied to a non-gelation fiber and a \*\* gelation fiber has the preferred range of 10 - 99 mass %. A rate of a \*\* gelation fiber occupied to a non-gelation fiber and a \*\* gelation fiber has the preferred range of 1 - 90 mass %. As for a

ratio of a \*\* gelation fiber and organic electrolysis liquid, in this embodiment, being referred to as 1:99-30:70 is preferred. It is because the mobility of a polymer electrolyte becomes high, so it is not desirable if the above-mentioned range is exceeded undesirably, since ionic conductivity will fall, if there are few ratios of organic electrolysis liquid than the above-mentioned range. As for content of an acid cross linking agent in organic electrolysis liquid, it is preferred to consider it as 0.5 - 50 mass %.

[0056]Since a \*\* gelation fiber swells and gels with organic electrolysis liquid according to the polymer electrolyte of this embodiment, organic electrolysis liquid can be united with a bicomponent fiber. Since a non-gelation fiber is contained and the bridge is constructed over a basic group of a \*\* gelation fiber by acid cross linking agent, it is easy to maintain a skeleton of a bicomponent fiber. Therefore, a gelling portion of a bicomponent fiber does not dissociate from other portions of a bicomponent fiber with organic electrolysis liquid. Since bridge construction is based on an acid-base reaction, conversion is very high, formation of the structure of cross linkage is performed uniformly, and there is no possibility that bridge construction may become insufficient. Since it is the structure where a basic group and an acid cross linking agent of a \*\* gelation fiber react, and the bridge is constructed over them, the structure of cross linkage does not break at the time of an elevated temperature. Therefore, organic electrolysis liquid is held certainly and a polymer electrolyte excellent in heat resistance can be constituted.

[0057][A 3rd embodiment] A lithium secondary battery using a polymer electrolyte concerning this invention is explained as a 3rd embodiment. A lithium secondary battery of this embodiment comprises a unit cell which consists of a polymer electrolyte, an anode, and a negative electrode concerning a 1st embodiment, and a case which stores this. On both sides of a polymer electrolyte concerning a 1st embodiment, it unifies between an anode and a negative electrode, and a unit cell of this embodiment sets this to winding, 62 mm in length, 35 mm in width, and 3.6 mm in thickness spirally, as shown in drawing 2. Occlusion and what has possible emitting are used for an anode and a negative electrode by each in lithium.

[0058]As an anode,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$ , What contains occlusion and positive active material which can be emitted for lithium, such as  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiFeO}_2$ , and  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiS}$ ,  $\text{MoS}$ , an organic disulfide compound, and an organic polysulfide compound, can be illustrated. As a negative electrode, reversibly, occlusion and a thing which can be emitted are preferred in a lithium ion, for example, a thing containing an artificial graphite, natural graphite, a graphitized carbon fiber, amorphous carbon, etc. can be illustrated. Metal lithium can also be used as a negative electrode. As an example of an anode and a negative electrode, mix a conductive auxiliary with

the above-mentioned positive active material or negative electrode active material, and a binding material if needed further, and a mixture is formed, What carried out the fabricating operation of this and was made into a pellet type, and a thing which applied a mixture made into paste state to a charge collector which consists of a metallic foil or a metallic net, and fabricated it to a sheet shaped can be illustrated. In addition to this, an anode or a thing known by carrying out a negative electrode of a lithium secondary battery can also be used from the former.

[0059]In a lithium secondary battery of this embodiment, a polymer electrolyte functions as an electrolyte of a lithium ion, and it has the function as a separator to isolate an anode and a negative electrode. Since it has a polymer electrolyte of a 1st embodiment according to this embodiment, there is no possibility that a polymer electrolyte may liquefy at the time of an elevated temperature, or a problem that formation of a polymer electrolyte is insufficient may arise, and while excelling in safety, it becomes possible to consider it as a lithium secondary battery excellent in a cycle characteristic.

[0060]In this embodiment, although a polymer electrolyte shall serve as a function of a separator, the conventional separator may be separately used together. In this embodiment, although it had composition using a spiral unit cell, it is also possible to arrange an anode to a positive electrode case of a coin type cell, to arrange a negative electrode to a negative electrode case, and to use both as a coin type cell unified via a polymer electrolyte.

[0061][A 4th embodiment] An example of a manufacturing method of a lithium secondary battery concerning this invention is explained as a 4th embodiment. A manufacturing method of a lithium secondary battery of this embodiment consists of a base polymer preparation process, an electrode group formation process, a gelling process, and a heat treatment process.

[0062]First, a base polymer preparation process is a process of carrying out two or more owners of an acidic group and the \*\* gelling functional group respectively, bicomponent-fiber-izing a \*\* gelation fiber gelable with an aprotic solvent, and a non-gelation fiber which is not gelable with an aprotic solvent, and obtaining base polymer. In this process, it is preferred to compound both textiles uniformly.

[0063]As a method which is mixed uniformly and bicomponent-fiber-izes a \*\* gelation fiber and a non-gelation fiber, a method of publicly known various bicomponent-fiber-izing is employable. For example, a thermoplastic polymer can be used for both sides of a \*\* gelation fiber and a non-gelation fiber, or one side, mixed paper milling of short fiber shape of a \*\* gelation fiber, fibrous of a pulp-like thing and a non-gelation fiber, or the pulp-like thing can be carried out with a suitable compounding ratio, and it can form in a sheet of nonwoven fabric state or the shape of paper by thermal melting arrival. A bicomponent fiber can be formed also by a method of

making knitting, textiles, or a nonwoven fabric state sheet of a non-gelation fiber confounding fibrous or a pulp-like thing of a \*\* gelation fiber later. For example, textiles of a non-gelation fiber can be made to specifically confound a non-gelation fiber and a \*\* gelation fiber according to needle punch, an air current, or a stream, after laminating a staple fiber sheet of a \*\* gelation fiber to one side or both sides. After fabricating to textiles or knitting of a bicomponent fiber of a non-gelation fiber and a \*\* gelation fiber, or carrying out wet paper milling and sheet-izing a non-gelation fiber, a bicomponent fiber can be formed also by a method of making a thermoplastic \*\* gelation fiber welding.

[0064]Next, in an electrode group formation process, as shown in the numerals 6 of drawing 3, the base polymer 22 is arranged between the anode 20 and the negative electrode 21, and it is considered as the electrode group 23, and this electrode group is stored to the battery container 24.

[0065]Next, in a gelling process, as the numerals 7 in drawing 3 show, a basic cross linking agent and organic electrolysis liquid are mixed, and the gelling liquid G is prepared. And this gelling liquid G is added to the electrode group 23 in the battery container 24, as shown in the numerals 8. As shown in the numerals 9 in a figure, the battery container 23 is obturated with the obturation board 25.

[0066]By heat-treating as the stress-relief-heat-treatment process, where the battery container 23 is obturated, While making \*\*-SUPORIMA 22 construct a bridge by a basic cross linking agent in gelling liquid, the base polymer 22 is made to gel with organic electrolysis liquid, and it is referred to as polymer electrolyte E, and the lithium secondary battery 26 shown in the numerals 10 is obtained. As for a heat treatment condition, it is preferred like a previous manufacturing method to consider it as conditions for 5 to 600 minutes in 40-85 \*\*.

[0067]Since according to the manufacturing method of a lithium secondary battery of this embodiment base polymer is beforehand inserted into a battery container, a basic cross linking agent is added with organic electrolysis liquid afterwards and a bridge is constructed in base polymer, It becomes possible to be able to form a polymer electrolyte within a battery container, to simplify a manufacturing process to a lithium secondary battery, and to make productivity high. Since the polymerization initiator is unnecessary, a resultant of a polymerization initiator remains in a polymer electrolyte, and it does not have an adverse effect on a charge-and-discharge reaction, and the generation of gas accompanying a reaction of a polymerization initiator does not break out, either.

[0068]In this embodiment, carry out two or more owners of an acidic group and the \*\* gelling functional group respectively, and it replaces with a \*\* gelation fiber gelable with an aprotic

solvent, Two or more owners of a basic group and the \*\* gelling functional group are carried out respectively, using a \*\* gelation fiber gelable with an aprotic solvent, it may replace with a basic cross linking agent, and an acid cross linking agent may be used. It may replace with combination of acid polymer and a basic compound, and combination of acid polymer and basic polymer may be sufficient. It is not necessary to heat-treat depending on combination of base polymer, a basic cross linking agent, and an acid cross linking agent.

[0069]

[Example]( Sample 1)

(1) As a \*\*\*\*\* gelation fiber of a nonwoven fabric, the textiles A of fiber diameter  $\phi 7$ micrometer and 4 mm of fiber length which consist of acrylic acid 2wt%, methacrylate 10wt%, and acrylic nitril 88wt% of a copolymer were prepared. The textiles B of fiber diameter  $\phi 10$ micrometer and 4 mm of fiber length which consist of a split fiber of polypropylene 50wt% and polyethylene 50wt% were prepared as a non-gelation fiber. Next, the textiles A were carried out 10%, mixed paper milling of the textiles B was carried out at a rate of 90%, and the textiles A and the textiles B were nonwoven-fabric-ized by thermal melting arrival. Shirabe thickness of the nonwoven-fabric-ized split fiber was carried out to 50 micrometers in thickness by the roll press after stream division, and the nonwoven fabric which is a bicomponent fiber was prepared.

[0070](2) The organic electrolysis liquid in which the mixed solvent of preparation EC+DEC (3+7) of gelling liquid was made to dissolve  $\text{LiPF}_6$  of 1.3M was prepared. EC and DEC are mixed by the volume ratio of 3:7. EC is the abbreviation for ethylene carbonate and DEC is the abbreviation for diethyl carbonate. TAZM which is a basic cross linking agent was prepared. And this basic cross linking agent and the above-mentioned organic electrolysis liquid were mixed by the weight ratio of 5:95, and it was considered as gelling liquid.

[0071](3) On both sides of the nonwoven fabric prepared above (1), it wound spirally between the anode which uses creation  $\text{LiCoO}_2$  of a spiral type lithium secondary battery as an active material, and the negative electrode which uses carbon as an active material, and the unit cell of drawing 2 was manufactured to it. This was put into the lamination case of aluminum, and the gelling liquid 3.0g prepared above (2) was poured in and closed. This was neglected in 75 \*\* atmosphere for 24 hours, gelling and crosslinking reaction were advanced, and it was considered as the whorl type lithium secondary battery of capacity 600mAh.

[0072](4) Arrange the anode which uses  $\text{LiCoO}_2$  as an active material, the nonwoven fabric prepared by the above (1), and packing to the positive electrode case of the creation coin type cell of a coin type lithium secondary battery. Gelling liquid 60mug prepared above (2) is poured

in this. Next, carbon was obtained by the negative electrode and negative-electrode lid which are used as an active material. This was neglected in 75 °C atmosphere for 24 hours, gelling and crosslinking reaction were advanced, and it was considered as the coin type lithium secondary battery of 20 mm in diameter, 1.6 mm (equivalent to CR2016 size) in height, and capacity 5mAh.

[0073](Sample 2) In preparation of a nonwoven fabric, the spiral type and coin type lithium secondary battery was prepared [ the textiles A ] for the textiles B like the sample 1 20% except [ 80% of ] having carried out comparatively.

[0074](Sample 3) The spiral type and coin type lithium secondary battery was prepared like the sample 1 except having changed preparation of gelling liquid as follows. That is, in the sample 3, the organic electrolysis liquid in which the mixed solvent of EC+DEC (3+7) was made to dissolve  $\text{LiPF}_6$  of 1.3M was prepared. TAZO and the compound whose  $\text{R}_2$  of the above [the-izing 3] is H prepared the basic cross linking agent mixed at a rate of 25:75. And this basic cross linking agent and the above-mentioned organic electrolysis liquid were mixed by the weight ratio of 3:97, and it was considered as gelling liquid.

[0075](Sample 4) In preparation of a nonwoven fabric, the spiral type and coin type lithium secondary battery was prepared [ the textiles A ] for the textiles B like the sample 3 20% except [ 80% of ] having carried out comparatively.

[0076]( Sample 5)

(1) As a gelation fiber of a nonwoven fabric, fiber diameter  $\phi 7\mu\text{m}$  and textiles [ of 4 mm of fiber length ] A' which consist of methacrylate 10wt% and acrylic nitril 90wt% of a copolymer were prepared. Fiber diameter  $\phi 10\mu\text{m}$  and textiles [ of 4 mm of fiber length ] B' which consist of a split fiber of polypropylene 50wt% and polyethylene 50wt% were prepared as a non-gelation fiber. Next, textiles B' was nonwoven-fabric-ized for textiles A' like the sample 1 at a rate of 90% 10%, Shirabe thickness of textiles A' and textiles B' was carried out to 50 micrometers in thickness by the roll press after stream division, and the nonwoven fabric which is a bicomponent fiber was prepared.

[0077](2) The organic electrolysis liquid in which the mixed solvent of preparation EC+DEC (3+7) of organic electrolysis liquid was made to dissolve  $\text{LiPF}_6$  of 1.3M was prepared.

[0078](3) On both sides of the nonwoven fabric prepared above (1), it wound spirally between the anode which uses creation  $\text{LiCoO}_2$  of a spiral type lithium secondary battery as an active material, and the negative electrode which uses carbon as an active material, and the unit cell of drawing 2 was manufactured to it. This was put into the lamination case of aluminum, and the organic electrolysis liquid 3.0g prepared above (2) was poured in and closed. This was

neglected in 75 °C atmosphere for 24 hours, gelling was advanced, and it was considered as the whorl type lithium secondary battery of capacity 600mAh.

[0079](4) Arrange the anode which uses  $\text{LiCoO}_2$  as an active material, and the nonwoven fabric g and packing which were prepared by the above (1) to the positive electrode case of the creation coin type cell of a coin type lithium secondary battery. Gelling liquid 60mg prepared above (2) is poured in this. Next, carbon was obturated by the negative electrode and negative-electrode lid which are used as an active material. This was neglected in 75 °C atmosphere for 24 hours, gelling was advanced, and it was considered as the coin type lithium secondary battery of 20 mm in diameter, 1.6 mm (equivalent to CR2016 size) in height, and capacity 5mAh.

[0080](Sample 6) In preparation of a nonwoven fabric, the spiral type and coin type lithium secondary battery was prepared [ textiles A' ] for textiles B' like the sample 5 20% except [ 80% of ] having carried out comparatively.

[0081](Experiment 1) the spiral type lithium secondary battery of the samples 1-6 -- 85 °C -- 1 hour -- warming -- the back cut out the lamination case of aluminum in the portion of the end, after allowing to stand at a room temperature for 5 minutes. And this was pressed for 10 seconds by 40kgf (about 392N). As a result, although a liquid spill was not accepted by the samples 1-4 concerning this invention, the liquid spill was accepted by the samples 5 and 6. According to this invention, from this result, it was checked that it can do with the polymer electrolyte excellent in the disclosure-proof nature in an elevated temperature.

[0082](Experiment 2) About the coin type lithium secondary battery of the samples 1-6, the charge and discharge test which performs constant current discharge after constant current-constant potential charge was done. In this charge and discharge test, after carrying out constant current charge of the constant current-constant potential charge until voltage amounted to 4.2V with the current of 0.5C, it was performed on the conditions which carry out constant potential charge by 4.2V for 9 hours. Constant current discharge was performed on the conditions discharged until voltage amounts to 2.75V in the constant current of 0.2C, 0.5C, or 1.0C. A result is shown in drawing 4. From this result, the significant difference was not observed in the samples 1-6, but it was checked that the presentation of a polymer electrolyte peculiar to this invention does not have a battery characteristic top problem.

[0083]

[Effect of the Invention]As mentioned above, since a °C gelation fiber swells and gels with organic electrolysis liquid according to the polymer electrolyte of this invention as explained in detail, organic electrolysis liquid can be united with a bicomponent fiber. Since the non-gelation

fiber is contained and the bridge is constructed over the acidic group or basic group of a \*\* gelation fiber by the basic cross linking agent, it is easy to maintain the skeleton of a bicomponent fiber. Therefore, the gelling portion of a bicomponent fiber does not dissociate from other portions of a bicomponent fiber with organic electrolysis liquid. Since bridge construction is based on an acid-base reaction, conversion is very high, formation of the structure of cross linkage is performed uniformly, and there is no possibility that bridge construction may become insufficient. Since it is the structure where the cross linking agent of the acidic group of a \*\* gelation fiber or a basic group, basicity, or acidity reacts, and the bridge is constructed over it, the structure of cross linkage does not break at the time of an elevated temperature. Therefore, organic electrolysis liquid is held certainly and the polymer electrolyte excellent in heat resistance can be constituted.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a mimetic diagram showing the structure of cross linkage of the polymer electrolyte which is an embodiment of this invention.

[Drawing 2] It is a perspective view of the unit cell in the lithium secondary battery which is an embodiment of this invention.

[Drawing 3] It is process drawing for explaining the manufacturing method of the polymer electrolyte which is an embodiment of this invention.

[Drawing 4] It is a graph which shows the battery characteristic of the lithium secondary battery concerning an example.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-142156

(P2003-142156A)

(43) 公開日 平成15年5月16日 (2003. 5. 16)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	B 4 F 0 7 0
C 0 8 J 3/24	C E Y	C 0 8 J 3/24	C E Y 5 G 3 0 1
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A 5 H 0 2 1
H 0 1 M 2/16		H 0 1 M 2/16	P 5 H 0 2 9
// C 0 8 L 33:00		C 0 8 L 33:00	
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 13 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-333444(P2001-333444)

(22) 出願日 平成13年10月30日 (2001. 10. 30)

(71) 出願人 590002817

三星エスディアイ株式会社

大韓民國京畿道水原市八達區▲しん▼洞  
575番地

(72) 発明者 山口 滝太郎

神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7 株式  
会社サムスン横浜研究所 電子研究所内

(72) 発明者 清水 竜一

神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7 株式  
会社サムスン横浜研究所 電子研究所内

(74) 代理人 100088037

弁理士 渡邊 隆 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー電解質及びリチウム二次電池並びにリチウム二次電池の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性に優れて高温時でも溶解することがなく、また電池内で確実に存在し得るポリマー電解質及びこのポリマー電解質を備えたリチウム二次電池並びにこのリチウム二次電池の製造方法を提供する。

【解決手段】 非プロトン性溶媒にリチウム塩が溶解されてなる有機電解液と、前記電解液を保持する複合繊維とを少なくとも具備するポリマー電解質であって、前記複合繊維は、酸性基と易ゲル化官能基とを各々複数有して非プロトン性溶媒によりゲル化可能な易ゲル化繊維と、非プロトン性溶媒によりゲル化不可能な非ゲル化繊維とを備えると共に、前記易ゲル化繊維を架橋する少なくとも2個以上の塩基性架橋剤によって架橋されており、かつ、前記易ゲル化繊維が前記有機電解液によってゲル化されていることを特徴とするポリマー電解質を採用する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非プロトン性溶媒にリチウム塩が溶解されてなる有機電解液と、前記電解液を保持する複合繊維とを少なくとも具備するポリマー電解質であって、前記複合繊維は、酸性基と易ゲル化官能基とを各々複数有して非プロトン性溶媒によりゲル化可能な易ゲル化繊維と、非プロトン性溶媒によりゲル化不可能な非ゲル化繊維とを備え、前記易ゲル化繊維を架橋する少なくとも2個以上の塩基性架橋剤によって架橋されており、

かつ、前記易ゲル化繊維が前記有機電解液によってゲル化されていることを特徴とするポリマー電解質。

【請求項2】 前記易ゲル化繊維の有する前記酸性基が、カルボキシ基及び／又はスルホン基であることを特徴とする請求項1に記載のポリマー電解質。

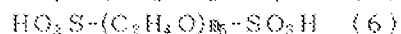
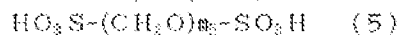
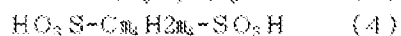
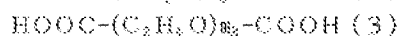
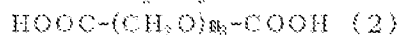
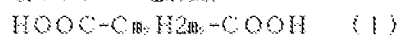
【請求項3】 前記塩基性架橋剤が、1以上のアジリジン環を有する化合物を主成分とすることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のポリマー電解質。

【請求項4】 非プロトン性溶媒にリチウム塩が溶解されてなる有機電解液と、前記電解液を保持する複合繊維とを少なくとも具備するポリマー電解質であって、前記複合繊維は、塩基性基と易ゲル化官能基とを各々複数有して非プロトン性溶媒によりゲル化可能な易ゲル化繊維と、非プロトン性溶媒によりゲル化不可能な非ゲル化繊維とを備え、前記易ゲル化繊維を架橋する少なくとも2個以上の酸性架橋剤によって架橋されており、

かつ、前記易ゲル化繊維が前記有機電解液によってゲル化されていることを特徴とするポリマー電解質。

【請求項5】 前記易ゲル化繊維の有する前記塩基性基が、ピリジル基及び／又はジメチルアミノ基であることを特徴とする請求項4に記載のポリマー電解質。

【請求項6】 前記酸性架橋剤が、下記(1)～(6)のうちのいずれか1つ又はこれらの2つ以上の混合物であることを特徴とする請求項4又は請求項5に記載のポリマー電解質。



ただし  $m_2$ 、 $m_3$ 、 $m_4$ 、 $m_5$  はそれぞれ、 $0 \leq m_2 \leq 50$ 、 $1 \leq m_3 \leq 50$ 、 $0 \leq m_4 \leq 50$ 、 $1 \leq m_5 \leq 50$  である。

【請求項7】 前記易ゲル化官能基が、シアノ基及び／又はメトキシカルボニル基であることを特徴とする請求項1から請求項6の何れかに記載のポリマー電解質。

【請求項8】 請求項1ないし請求項7のいずれかに記載のポリマー電解質と、リチウムを吸蔵・放出するこ

とが可能な正極及び負極とを具備してなることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項9】 ポリマー電解質と、リチウムを吸蔵・放出することが可能な正極及び負極と、前記ポリマー電解質及び前記正極並びに前記負極を収納する電池容器とを具備してなるリチウム二次電池の製造方法であり、酸性基と易ゲル化官能基とを各々複数有して非プロトン性溶媒によりゲル化可能な易ゲル化繊維と、非プロトン性溶媒によりゲル化不可能な非ゲル化繊維とを複合繊維化してベースポリマーを得るベースポリマー調製工程と、

前記正極と前記負極との間に、前記ベースポリマーを少なくとも挟んで電極群とし、更に該電極群を前記電池容器に収納する電極群製造工程と、

前記易ゲル化繊維を架橋する少なくとも2個以上の塩基性架橋剤と、非プロトン性溶媒にリチウム塩が溶解されてなる有機電解液とを混合してゲル化液を調製し、該ゲル化液を前記電池容器内の電極群に添加するゲル化工程とを具備してなることを特徴とするリチウム二次電池の製造方法。

【請求項10】 ポリマー電解質と、リチウムを吸蔵・放出することが可能な正極及び負極と、前記ポリマー電解質及び前記正極並びに前記負極を収納する電池容器とを具備してなるリチウム二次電池の製造方法であり、塩基性基と易ゲル化官能基とを各々複数有して非プロトン性溶媒によりゲル化可能な易ゲル化繊維と、非プロトン性溶媒によりゲル化不可能な非ゲル化繊維とを複合繊維化してベースポリマーを得るベースポリマー調製工程と、

前記正極と前記負極との間に、前記ベースポリマーを少なくとも挟んで電極群とし、更に該電極群を前記電池容器に収納する電極群製造工程と、

前記易ゲル化繊維を架橋する少なくとも2個以上の酸性架橋剤と、非プロトン性溶媒にリチウム塩が溶解されてなる有機電解液とを混合してゲル化液を調製し、該ゲル化液を前記電池容器内の電極群に添加するゲル化工程とを具備してなることを特徴とするリチウム二次電池の製造方法。

【請求項11】 前記ゲル化工程後に、40～85℃の範囲で10～600分間の条件で加熱する加熱工程を具備してなることを特徴とする請求項9又は請求項10に記載のリチウム二次電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリマー電解質及びポリマー電解質を備えたリチウム二次電池並びにこのリチウム二次電池の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】小型軽量化及び高性能化が進んでいる携帯電子機器のニーズに応えるため、リチウム二次電池の

更なる薄型化や形状自由度の向上が求められている。そこで最近では、リチウム二次電池の電解質を従来の有機電解液からポリマー電解質に置き換えることによって、薄型化や形状自由度の向上を図ったリチウム二次電池が提供されている。

【0003】上記のポリマー電解質を使った電池は、製造方法の相違により、大別して物理ゲル電池と化学ゲル電池の２種類のものに分類されている。物理ゲル電池の作製方法の一例を以下に記す。まず、高分子ポリマーに有機電解液を添加して加熱することにより高分子ポリマーを溶解してペーストを形成し、この高温融解状態のペーストを正極及び負極に塗布し、これらペーストを塗布した正極及び負極をセパレータを介して積層し素電池とする。この素電池を電池容器に収納、封口することにより、物理ゲルのポリマー電池となる。この物理ゲルとするための高分子ポリマーには、常温で有機電解液により膨潤してゲル化しやすく、80～100℃程度で有機電解液によって溶解されるような材料が選択される。

【0004】次に、化学ゲル電池の作製方法の一例を以下に記す。まず、正極とセパレータと負極とを積層して電極群とした後に、この電極群を電池容器に収納するとともに有機電解液、ビニル基を有するモノマー及び重合開始剤を注液する。これにより、重合開始剤とモノマーが反応し、電池容器内でモノマーが重合することにより、ゲル状のポリマー電解質たる化学ゲルのポリマー電池となる。上記のモノマーには、常温で有機電解液により膨潤してゲル化しやすいポリマーを生成させ得るモノマーが選択される。

【0005】上記の物理ゲル及び化学ゲルは、2～3 mS/cm程度のイオン伝導度を有しているため、リチウム二次電池の電解質として適用可能である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記の物理ゲルを用いたリチウム二次電池においては、例えば外的要因によって電池の温度が上昇すると、物理ゲルを構成する高分子ポリマーが有機電解液に溶解して液化し、液漏れが発生するという問題があった。

【0007】一方、上記の化学ゲルを用いたリチウム二次電池においては、未反応の重合開始剤が電池内に残存して電池の充放電反応に悪影響を及ぼしたり、重合開始剤とモノマーとの反応に伴って電池内でガス発生が起きたり、更にはモノマーの重合反応が不十分な場合が生じてポリマー電解質が形成されないといった問題があった。

【0008】本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、耐熱性に優れて高温時でも溶解することがなく、また電池内で確実に存在し得るポリマー電解質及びこのポリマー電解質を備えたリチウム二次電池並びにこのリチウム二次電池の製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明は以下の構成を採用した。本発明のポリマー電解質は、非プロトン性溶媒にリチウム塩が溶解されてなる有機電解液と、前記電解液を保持する複合繊維とを少なくとも具備するポリマー電解質であって、前記複合繊維は、酸性基と易ゲル化官能基とを各々複数有して非プロトン性溶媒によりゲル化可能な易ゲル化繊維と、非プロトン性溶媒によりゲル化不可能な非ゲル化繊維とを備えると共に、前記易ゲル化繊維を架橋する少なくとも2個以上の塩基性架橋剤によって架橋されており、かつ、前記易ゲル化繊維が前記有機電解液によってゲル化されていることを特徴とする。

【0010】係るポリマー電解質によれば、易ゲル化繊維が有機電解液によって膨潤してゲル化するので、有機電解液を複合繊維と一体化することができる。また、非ゲル化繊維が含まれていると共に、易ゲル化繊維の酸性基が塩基性架橋剤によって架橋されているので、複合繊維の骨格を維持しやすい。そのため、複合繊維のゲル化部分が、有機電解液と共に複合繊維の他の部分から解離してしまうことがない。また架橋は酸塩基反応によるので反応率が極めて高く、架橋構造の形成がまんべんなく行われ、架橋が不十分になるおそれはない。また、易ゲル化繊維の酸性基と塩基性架橋剤が反応して架橋されている構造であるため、高温時に架橋構造が壊れることがない。したがって、有機電解液を確実に保持すると共に、耐熱性に優れたポリマー電解質を構成することができる。

【0011】また上記のポリマー電解質においては、前記易ゲル化繊維の有する前記酸性基が、カルボキシル基及び／又はスルホン酸基であることが好ましい。この場合、比較的酸性度が高い酸性基と塩基性架橋剤とが反応するので、強固な架橋構造を形成することが可能になる。

【0012】また上記のポリマー電解質においては、2個以上の塩基で、アジリジン環（エチレンアミン基）を有する化合物やアミノ基を有する化合物、又はこれらの混合物を好適に使用することができるが、アジリジン環を有する化合物、とりわけアジリジン環を2以上有する化合物を主成分とすることが好ましい。この場合、アジリジン環は、通常の酸塩基による中和反応に加えて、アジリジン環の開環反応によっても易ゲル化繊維の酸性基と結合可能なので、通常の中和反応のみによって結合が可能な塩基性架橋剤よりも、強固に酸性基と結合することができる。さらに、アジリジン環を有する塩基性架橋剤は、リチウム塩に含まれるリチウムに配位することによってゲル化される。また、アジリジン環が開環して、塩基性架橋剤が互いに重合することも可能である。したがって、この場合、ポリマー電解質は、非常に複雑な架橋構造をとることとなり、有機電解液保持効果や耐熱性

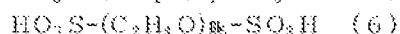
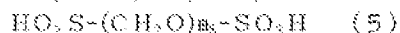
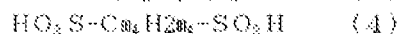
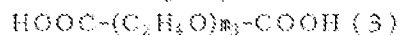
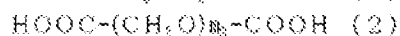
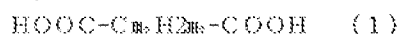
が、より優れたポリマー電解質を構成することができる。

【0013】また、本発明のポリマー電解質は、非プロトン性溶媒にリチウム塩が溶解されてなる有機電解液と、前記電解液を保持する複合繊維とを少なくとも具備するポリマー電解質であって、前記複合繊維は、塩基性基と易ゲル化官能基とを各々複数有して非プロトン性溶媒によりゲル化可能な易ゲル化繊維と、非プロトン性溶媒によりゲル化不可能な非ゲル化繊維とを備え、共に、前記易ゲル化繊維を架橋する少なくとも2個以上の酸性架橋剤によって架橋されており、かつ、前記易ゲル化繊維が前記有機電解液によってゲル化されていることを特徴とする。

【0014】係るポリマー電解質によれば、易ゲル化繊維が有機電解液によって膨潤してゲル化するので、有機電解液を複合繊維と一体化することができる。また、非ゲル化繊維が含まれていると共に、易ゲル化繊維の塩基性基が酸性架橋剤によって架橋されているので、複合繊維の骨格を維持しやすい。そのため、複合繊維のゲル化部分が、有機電解液と共に複合繊維の他の部分から解離してしまうことがない。また架橋は酸塩基反応によるので反応率が極めて高く、架橋構造の形成がまんべんなく行われ、架橋が不十分になるおそれはない。また、易ゲル化繊維の塩基性基と酸性架橋剤が反応して架橋されている構造であるため、高温時に架橋構造が壊れることがない。したがって、有機電解液を確実に保持すると共に、耐熱性に優れたポリマー電解質を構成することができる。

【0015】また上記のポリマー電解質においては、前記易ゲル化繊維の有する前記塩基性基が、ピリジル基及び／又はジメチルアミノ基であることが好ましい。この場合、比較的塩基性度が高い塩基性基と酸性架橋剤とが反応するので、強固な架橋構造を形成することが可能になる。

【0016】また上記のポリマー電解質においては、前記酸性架橋剤が、下記(1)～(6)のうちのいずれか1つ又はこれらの2つ以上の混合物であることが好ましい。



(ただし $m_1$ 、 $m_2$ 、 $m_3$ 、 $m_4$ はそれぞれ、 $0 \leq m_1 \leq 50$ 、 $0 \leq m_2 \leq 50$ 、 $1 \leq m_3 \leq 50$ 、 $0 \leq m_4 \leq 50$ 、 $1 \leq m_5 \leq 50$ である。)

【0017】また上記の各ポリマー電解質においては、前記易ゲル化官能基が、シアノ基及び／又はメトキシカルボニル基であることが好ましい。この場合、易ゲル化

官能基としてシアノ基またはメトキシカルボニル基の少なくとも一方を備えており、これらの基は有機電解液に対して高い溶解性を示すので、易ゲル化繊維を容易にゲル化させることが可能になる。

【0018】また、本発明のリチウム二次電池は、先のいずれかに記載のポリマー電解質と、リチウムを吸蔵・放出することが可能な正極及び負極とを具備してなることを特徴とする。係るリチウム二次電池によれば、上記のポリマー電解質を備えているので、高温時にポリマー電解質が液化したり、ポリマー電解質の形成が不十分といった問題が生じるおそれがなく、安全性に優れるとともにサイクル特性に優れたリチウム二次電池を構成することが可能になる。

【0019】次に、本発明のリチウム二次電池の製造方法は、ポリマー電解質と、リチウムを吸蔵・放出することが可能な正極及び負極と、前記ポリマー電解質及び前記正極並びに前記負極を収納する電池容器とを具備してなるリチウム二次電池の製造方法であり、酸性基と易ゲル化官能基とを各々複数有して非プロトン性溶媒によりゲル化可能な易ゲル化繊維と、非プロトン性溶媒によりゲル化不可能な非ゲル化繊維とを複合繊維化してベースポリマーを得るベースポリマー調製工程と、前記正極と前記負極との間に、前記ベースポリマーを少なくとも挟んで電極群とし、更に該電極群を前記電池容器に収納する電極群製造工程と、前記易ゲル化繊維を架橋する少なくとも2個以上の塩基性架橋剤と、非プロトン性溶媒にリチウム塩が溶解されてなる有機電解液とを混合してゲル化液を調製し、該ゲル化液を前記電池容器内の電極群に添加するゲル化工程とを具備してなることを特徴とする。

【0020】係るリチウム二次電池の製造方法によれば、あらかじめベースポリマーを電池容器内に挿入し、あとから塩基性架橋剤を有機電解液とともに添加してベースポリマーを架橋するので、電池容器内でポリマー電解質を形成することができ、リチウム二次電池に製造工程を簡素化して生産性を高くすることが可能になる。また、重合開始剤が不要なので、重合開始剤の反応生成物がポリマー電解質中に残存して充放電反応に影響を及ぼすことがなく、また重合開始剤の反応に伴うガス発生も起きることない。また、正極及び負極の内部まで含めて、全体がゲル化された電解質となるので、優れた電池特性が得られる。

【0021】また、本発明のリチウム二次電池の製造方法は、ポリマー電解質と、リチウムを吸蔵・放出することが可能な正極及び負極と、前記ポリマー電解質及び前記正極並びに前記負極を収納する電池容器とを具備してなるリチウム二次電池の製造方法であり、塩基性基と易ゲル化官能基とを各々複数有して非プロトン性溶媒によりゲル化可能な易ゲル化繊維と、非プロトン性溶媒によりゲル化不可能な非ゲル化繊維とを複合繊維化してベ-

スポリマーを得るベースポリマー調製工程と、前記正極と前記負極との間に、前記ベースポリマーを少なくとも挟んで電極群とし、更に該電極群を前記電池容器に収納する電極群製造工程と、前記易ゲル化繊維を架橋する少なくとも2個以上の酸性架橋剤と、非プロトン性溶媒にリチウム塩が溶解されてなる有機電解液とを混合してゲル化液を調製し、該ゲル化液を前記電池容器内の電極群に添加するゲル化工程とを具備してなることを特徴とする。

【0022】係るリチウム二次電池の製造方法によれば、あらかじめベースポリマーを電池容器内に挿入し、あとから酸性架橋剤を有機電解液とともに添加してベースポリマーを架橋するので、電池容器内でポリマー電解質を形成することができ、リチウム二次電池に製造工程を簡素化して生産性を高くすることが可能になる。また、重合開始剤が不要なので、重合開始剤の反応生成物がポリマー電解質中に残存して充放電反応に悪影響を及ぼすことがなく、また重合開始剤の反応に伴うガス発生も起きることない。また、正極及び負極の内部まで含めて、全体がゲル化された電解質となるので、優れた電池特性が得られる。

【0023】本発明のリチウム二次電池の製造方法は、先に記載のリチウム二次電池の製造方法であって、前記ゲル化工程後に、40～85℃の範囲で10～600分間の条件で加熱する加熱工程を具備してなることを特徴とする。係るリチウム二次電池の製造方法によれば、ゲル化工程後に電池を熱処理するので、塩基性または酸性化合物によるポリマーの架橋を完全に行わせることができ、形状が安定したポリマー電解質を得ることができる。なお、易ゲル化繊維の共重合比をかえることにより加熱工程の不要にすることも可能である。

【0024】

【発明の実施の形態】〔第1実施形態〕第1実施形態として、非ゲル化繊維と、酸性基を有する易ゲル化繊維と、塩基性架橋剤とを骨格とする複合繊維に有機電解液を保持したポリマー電解質について説明する。

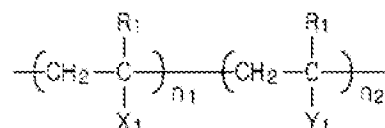
【0025】本実施形態において、非ゲル化繊維としては、ポリプロピレン又はポリエチレン繊維が好ましいが、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレン、ナイロン、セルロースなども使用できるが、電解液によってゲル化されない、またはゲル化されにくい物質で有れば、これらに限定されるものではない。

【0026】本実施形態において、易ゲル化繊維の具体例として、下記の〔化1〕に示すポリマー電解質を例示できる。尚、〔化1〕中、置換基 $R_1$ はHまたは $CH_3$ のいずれか一方、又はこれらの混合物である。また、置換基 $X_1$ は前記易ゲル化官能基であって、 $COOCH_3$ またはCNのいずれか一方、又はこれらの混合物である。また、置換基 $Y_1$ は前記酸性基であって、 $COOH$ または $SO_3H$ のいずれか一方、又はこれらの混合物である。

また、 $n_1$ 及び $n_2$ は重合度で、 $n_1$ は100～10000の範囲であり、 $n_2$ は10～10000の範囲である。より好ましくは、 $n_1$ は100～10000の範囲、 $n_2$ は10～10000の範囲である。重合度の範囲が、上記の範囲より少ないと、ポリマー電解質の流動性が高くなって固化するの好ましくなく、上記の範囲を越えると、分子量が巨大になって有機電解液によってゲル化されなくなるので好ましくない。なお、 $n_1$ を付した繰返し単位、及び $n_2$ を付した繰返し単位は、互いにランダムに混在して重合しているものである。

【0027】

〔化1〕

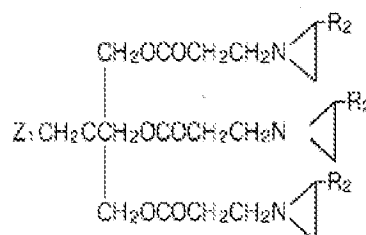


【0028】また、本実施形態において塩基性架橋剤は2個以上の塩基で、アジリジン環を有する化合物やアミノ基を有する化合物、又はこれらの混合物を好適に使用することができるが、アジリジン環を有する化合物、とりわけアジリジン環を2以上有する化合物を主成分とすることが好ましい。

【0029】アジリジン環を有する化合物の好ましい例としては、下記〔化2〕に示す構造式で表される化合物や〔化3〕に示す構造式で表される化合物、又はこれらの混合物を挙げることができる。但し、下記構造式中置換基 $R_2$ はHまたは $CH_3$ のいずれか一方、又はこれらの混合物である。また、置換基 $Z_1$ はH、 $CH_3$ 、OHの何れか、又はこれらの混合物である。

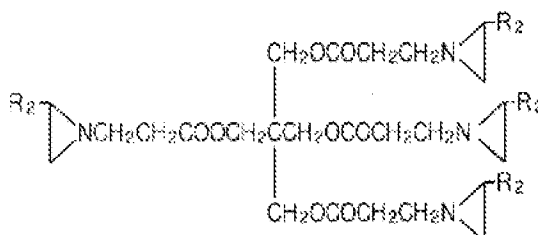
【0030】

〔化2〕



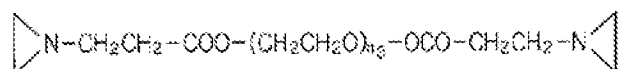
【0031】

〔化3〕



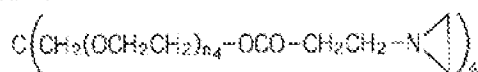
【0032】アジリジン環を有する化合物の他の例とし

では、下記〔化4〕に示す構造式で表される化合物や〔化5〕に示す構造式で表される化合物の他、トリメチロールプロパン-トリ-(2-メチル-1-アジリジンプロピネート) [trimethylolpropane-tris(2-methyl-1-aziridinopropionate)]、N,N-ヘキサメチレン-1,6-ビス(1-アジリジンカルボキシアミド) [N,N-hexamethylene-1,6-bis(1-aziridinecarboxamide)] 等を挙げるができる。これらの化合物は、上記の〔化2〕に示す構造式で



【0034】

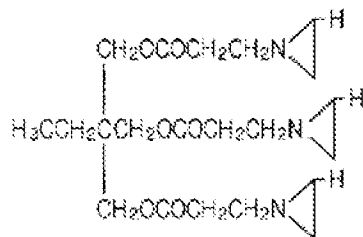
〔化5〕



【0035】本実施形態の塩基性架橋剤としては、上記の種々の化合物の中でも、特に、〔化6〕に示すトリメチロールプロパン-トリ-β-アジリジンプロピネート [trimethylolpropane-tri-β-aziridinylpropionate] (以下、TAZMと表記)、〔化2〕のR<sub>1</sub>とZ<sub>1</sub>がいずれもCH<sub>3</sub>とされ、〔化7〕の構造式で示される化合物 (TAZMのHをCH<sub>3</sub>とした構造) (以下、Me-TAZMと表記)、〔化8〕に示すテトラメチロールメタン-トリ-β-アジリジンプロピネート [tetramethylolmethane-tri-β-aziridinylpropionate] (以下、TAZOと表記)、又はこれらを含む混合物が特に好ましい。

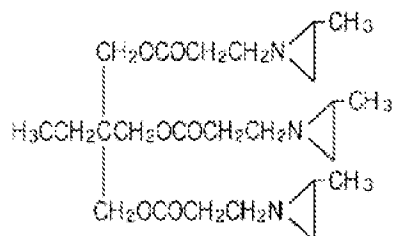
【0036】

〔化6〕



【0037】

〔化7〕



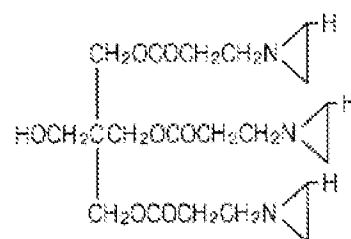
表される化合物や〔化3〕に示す構造式で表される化合物と同時に使用することが好ましい。なお、〔化4〕に示す構造式におけるn<sub>3</sub>は0~10の範囲が好ましく、〔化5〕に示す構造式におけるn<sub>4</sub>は0~10の範囲が好ましい。

【0033】

〔化4〕

【0038】

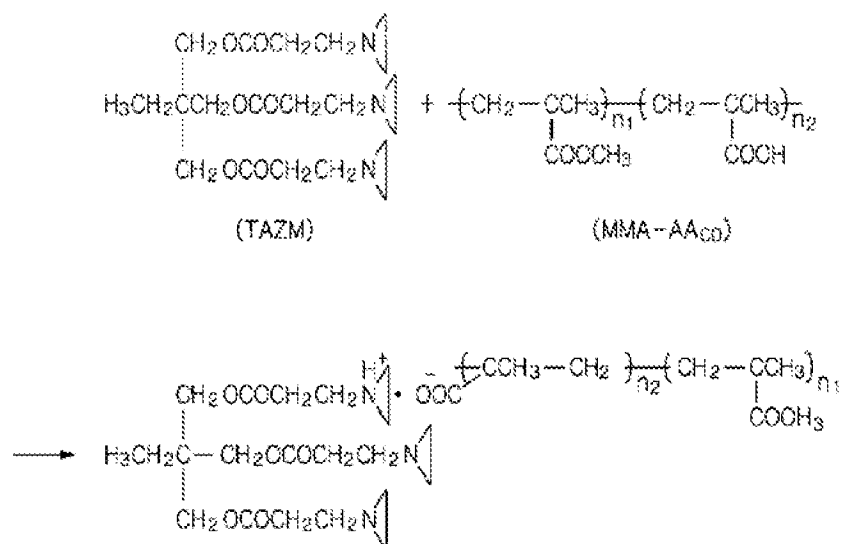
〔化8〕



【0039】次に、塩基性架橋剤がアジリジン環を有する場合の、塩基性架橋剤による易ゲル化繊維の架橋について説明する。この場合の架橋反応は、通常の酸塩基による中和反応、若しくはアジリジン環 (エチレンイミン基) の開環反応のいずれか一方または両方によって起きる。中和反応の例を下記の〔化9〕に、開環反応の例を下記の〔化10〕にそれぞれ示す。なお、〔化9〕及び〔化10〕において、塩基性架橋剤としてはTAZMを例にとって説明する。また、易ゲル化繊維としては〔化1〕における置換基R<sub>1</sub>をCH<sub>3</sub>とし、置換基X<sub>1</sub> (易ゲル化官能基) をCOOCH<sub>3</sub>とし、置換基Y<sub>1</sub> (酸性基) をCOOHとしたメタクリル酸メチル-アクリル酸共重合体 (MMA-Aco) を例にとって説明する。

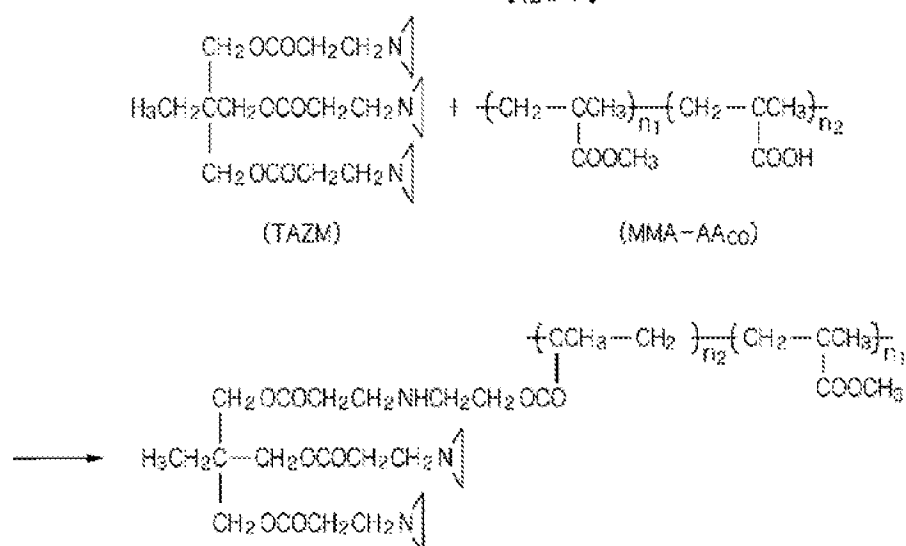
【0040】

〔化9〕



【0041】

【化10】



【0042】上記【化9】及び【化10】に示すように、TAZMは、1つの分子中に、N（窒素原子）を含む環状構造からなるアジリジン環を3つ有しており、この3つのアジリジン環が塩基性基として機能する。一方、MMA-AAcoは、ポリメチレンの主鎖にCH<sub>3</sub>基とCOOCH<sub>3</sub>基とCOOH基が多数結合したものであり、このCOOH基が酸性基として機能する。このように、TAZM及びMMA-AAcoは、複数の塩基性基及び酸性基をそれぞれ具備しており、これら酸性基及び塩基性基が反応することにより、図1に示すような3次元構造の架橋体が得られる。

【0043】本実施形態において、有機電解液としては、非プロトン性溶媒にリチウム塩が溶解されてなるものが好ましい。有機電解液は、易ゲル化官能基を溶解させて易ゲル化繊維自体をゲル化させることにより、複合

繊維中に保持される。また、塩基性架橋剤がアジリジン環を有する場合は、有機電解液に含まれるリチウムに塩基性架橋剤が配位することによってもゲル化し、有機電解液が複合繊維中に保持される。

【0044】非プロトン性溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ベンゾニトリル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ア-ブチロクロトン、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、スルホラン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、

エチルブチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジイソブチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジエチレングリコール、ジメチルエーテル等の非プロトン性溶媒、あるいはこれらの溶媒のうちの二種以上を混合した混合溶媒を例示でき、特にプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネートのいずれか1つを必ず含むとともにジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートのいずれか1つを必ず含むことが好ましい。

【0045】また、リチウム塩としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_2\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlO}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5)_{y+1}\text{SO}_3$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5)_{y+1}\text{SO}_3$ （ただし、 $x, y$ は自然数）、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiI}$ 等のうちの1種または2種以上のリチウム塩を混合させてなるものを例示でき、特に $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ のいずれか1つを含むものが好ましい。またこの他に、リチウム二次電池の非水電解液として従来から知られているものを用いることもできる。

【0046】本実施形態において、非ゲル化繊維及び易ゲル化繊維に占める非ゲル化繊維の割合は10～99質量%の範囲が好ましい。また、非ゲル化繊維及び易ゲル化繊維に占める易ゲル化繊維の割合は1～90質量%の範囲が好ましい。また、本実施形態において、易ゲル化繊維と有機電解液との比率は、1：99～30：70とすることが好ましい。有機電解液の比率が上記の範囲より少ないと、イオン伝導率が低下するので好ましくなく、上記の範囲を越えると、ポリマー電解質の流動性が高くなるので好ましくないからである。また、有機電解液中の塩基性架橋剤の含有量は、0.5～50質量%とすることが好ましい。

【0047】本実施形態のポリマー電解質によれば、易ゲル化繊維が有機電解液によって膨潤してゲル化するので、有機電解液を複合繊維と一体化することができる。また、非ゲル化繊維が含まれていると共に、易ゲル化繊維の酸性基が塩基性架橋剤によって架橋されているので、複合繊維の骨格を維持しやすい。そのため、複合繊維のゲル化部分が、有機電解液と共に複合繊維の他の部分から解離してしまうことがない。また架橋は酸塩基反応によるので反応率が極めて高く、架橋構造の形成がまんべんなく行われ、架橋が不十分になるおそれはない。また、易ゲル化繊維の酸性基と塩基性架橋剤が反応して架橋されている構造であるため、高温時に架橋構造が壊れることがない。したがって、有機電解液を確実に保持すると共に、耐熱性に優れたポリマー電解質を構成することができる。

【0048】〔第2実施形態〕第2実施形態として、非ゲル化繊維と、塩基性基を有する易ゲル化繊維と、酸性架橋剤とを骨格とする複合繊維に有機電解液を保持した

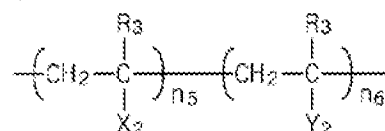
ポリマー電解質について説明する。

【0049】本実施形態において、非ゲル化繊維としては、ポリプロピレン又はポリエチレン繊維が好ましいが、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレン、ナイロン、セルロースなどが使用できるが、電解液によってゲル化されない、またはゲル化されにくい物質で有れば、これらに限定されるものではない。

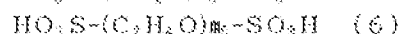
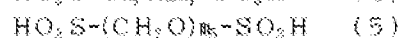
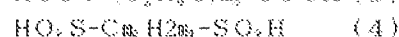
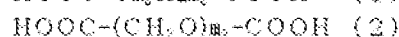
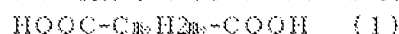
【0050】本実施形態において、易ゲル化繊維の具体例として、下記の〔化11〕に示すポリマー電解質を例示できる。尚、〔化11〕中、置換基 $\text{R}_3$ はHまたは $\text{C}_6\text{H}_5$ のいずれか一方、又はこれらの混合物である。また、置換基 $\text{X}_2$ は前記易ゲル化官能基であって、 $\text{COOCH}_3$ または $\text{CN}$ のいずれか一方、又はこれらの混合物である。また、置換基 $\text{Y}_2$ は前記塩基性基であって、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$ または $\text{C}_{m_1}\text{H}_{2m_1}\text{N}(\text{CH}_3)_2$ （ただし $0 \leq m_1 \leq 10$ ）のいずれか一方、又はこれらの混合物である。また、 $n_5$ 及び $n_6$ は重合度で、 $n_5$ は100～10000の範囲であり、 $n_6$ は10～1000の範囲である。重合度の範囲が、上記の範囲より少ないと、ポリマー電解質の流動性が高くなって固化しないので好ましくなく、上記の範囲を越えると、分子量が巨大になって有機電解液によってゲル化されなくなるので好ましくない。なお、 $n_5$ を付した繰り返し単位、及び $n_6$ を付した繰り返し単位は、互いにランダムに混在して重合しているものである。

【0051】

〔化11〕



【0052】また、本実施形態において酸性架橋剤は2個以上の酸で、下記(1)～(6)のいずれか、又はこれらの混合物により表されるものを例示できる。



ただし $m_2, m_3, m_4, m_5$ はそれぞれ、 $0 \leq m_2 \leq 50$ 、 $1 \leq m_3 \leq 50$ 、 $0 \leq m_4 \leq 50$ 、 $1 \leq m_5 \leq 50$ である。上記に例示した酸性化合物は、酸性を示す酸性を示す $\text{COOH}$ 基（カルボキシル基）または $\text{SO}_3\text{H}$ 基（スルホン酸基）をそれぞれ2個ずつ有する2個の酸である。尚、上記の酸性化合物の構造式中の $m_2, m_3, m_4, m_5$ の範囲が、上記の範囲より少ないと、架橋体を作りにくくなるので好ましくなく、上記の範囲を越えると架橋体が硬直化し、有機電解液によってゲル化され



くくなるので好ましくない。

【0053】次に、酸性架橋剤による易ゲル化繊維の架橋について説明する。この場合の架橋反応は、酸塩基による中和反応による。すなわち、 $C_6H_5N$ または $C_{12}H_{21}N$  ( $C_6H_5$ )<sub>2</sub>のいずれか一方の塩基性基と、 $COOH$ 基（カルボキシル基）または $SO_3H$ 基（スルホン酸基）のいずれか一方の酸性基との反応により架橋体が形成される。また、易ゲル化繊維及び酸性架橋剤は、複数の塩基性基及び酸性基をそれぞれ具備しており、これら酸性基及び塩基性基が反応することにより、2次元若しくは3次元構造の架橋体が得られる。

【0054】本実施形態において、有機電解液としては、非プロトン性溶媒にリチウム塩が溶解されてなるものが好ましく、第1実施形態において例示したものを用いることができる。有機電解液は、易ゲル化官能基を溶解させて易ゲル化繊維自体をゲル化させることにより、複合繊維中に保持される。

【0055】本実施形態において、非ゲル化繊維及び易ゲル化繊維に占める非ゲル化繊維の割合は10～99質量%の範囲が好ましい。また、非ゲル化繊維及び易ゲル化繊維に占める易ゲル化繊維の割合は1～90質量%の範囲が好ましい。また、本実施形態において、易ゲル化繊維と有機電解液との比率は、1：99～30：70とすることが好ましい。有機電解液の比率が上記の範囲より少ないと、イオン伝導率が低下するので好ましくなく、上記の範囲を越えると、ポリマー電解質の流動性が高くなるので好ましくないからである。また、有機電解液中の酸性架橋剤の含有量は、0.5～50質量%とすることが好ましい。

【0056】本実施形態のポリマー電解質によれば、易ゲル化繊維が有機電解液によって膨潤してゲル化するので、有機電解液を複合繊維と一体化することができる。また、非ゲル化繊維が含まれていると共に、易ゲル化繊維の塩基性基が酸性架橋剤によって架橋されているので、複合繊維の骨格を維持しやすい。そのため、複合繊維のゲル化部分が、有機電解液と共に複合繊維の他の部分から解離してしまうことがない。また架橋は酸塩基反応によるので反応率が極めて高く、架橋構造の形成がまんべんなく行われ、架橋が不十分になるおそれはない。また、易ゲル化繊維の塩基性基と酸性架橋剤が反応して架橋されている構造であるため、高温時に架橋構造が壊れることがない。したがって、有機電解液を確実に保持すると共に、耐熱性に優れたポリマー電解質を構成することができる。

【0057】〔第3実施形態〕第3実施形態として、本発明に係るポリマー電解質を用いたリチウム二次電池について説明する。本実施形態のリチウム二次電池は、第1実施形態に係るポリマー電解質、正極、及び負極からなる素電池と、これを取納するケースとから構成されている。本実施形態の素電池は、図2に示すように、正極

と負極との間に第1実施形態に係るポリマー電解質を挟んで一体化し、これを渦巻き状に巻回し、長さ62mm、幅35mm、厚さ3.6mmとしたものである。正極と負極には、いずれもリチウムを吸蔵・放出することが可能なものが用いられている。

【0058】正極としては、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiFeO_2$ 、 $V_2O_5$ 、 $TiS$ 、 $MoS$ 、有機ジスルフィド化合物及び有機ポリスルフィド化合物等の、リチウムを吸蔵・放出可能な正極活物質を含むものを例示できる。また負極としては、可逆的にリチウムイオンを吸蔵・放出できるものが好ましく、例えば、人造黒鉛、天然黒鉛、黒鉛化炭素繊維、非晶質炭素等を含むものを例示できる。また金属リチウムも負極として使用できる。正極及び負極の具体例として、上記の正極活物質または負極活物質と結着材と更に必要に応じて導電助材とを混合して合剤を形成し、これを成形加工してペレット状にしたものや、ペースト状にした合剤を金属箔若しくは金属網からなる集電体に塗布してシート状に成形したものを例示できる。またこの他に、従来からリチウム二次電池の正極もしくは負極として知られているものを用いることもできる。

【0059】本実施形態のリチウム二次電池において、ポリマー電解質は、リチウムイオンの電解質として機能すると共に正極と負極を隔離するセパレータとしての機能を有するものである。本実施形態によれば、第1実施形態のポリマー電解質を備えているので、高温時にポリマー電解質が液化したり、ポリマー電解質の形成が不十分といった問題が生じるおそれがなく、安全性に優れるとともにサイクル特性に優れたリチウム二次電池とすることが可能になる。

【0060】なお、本実施形態において、ポリマー電解質がセパレータの機能を兼ねるものとしたが、従来のセパレータを別途併用してもかまわない。また、本実施形態において、渦巻き状の素電池を用いる構成としたが、コイン型電池の正極ケースに正極、負極ケースに負極を配置し、両者をポリマー電解質を介して一体化したコイン型電池とすることも可能である。

【0061】〔第4実施形態〕第4実施形態として、本発明に係るリチウム二次電池の製造方法の一例を説明する。本実施形態のリチウム二次電池の製造方法は、ベースポリマー調製工程と、電極群形成工程と、ゲル化工程と、熱処理工程とからなっている。

【0062】まず、ベースポリマー調製工程は、酸性基と易ゲル化官能基とを各々複数有して非プロトン性溶媒によりゲル化可能な易ゲル化繊維と、非プロトン性溶媒によりゲル化不可能な非ゲル化繊維とを複合繊維化してベースポリマーを得る工程である。本工程においては、両繊維を均一に複合させることが好ましい。

【0063】易ゲル化繊維と非ゲル化繊維とを均一に混合して複合繊維化する方法としては、公知の種々の複合

繊維化の方法が採用できる。たとえば、易ゲル化繊維と非ゲル化繊維の双方、又は一方に熱可塑性高分子を用い、易ゲル化繊維の短繊維状又はパルプ状物と非ゲル化繊維の繊維状又はパルプ状物とを適切な配合比で混合抄造し、熱融着により不織布状、又は紙状のシートに形成することができる。また、非ゲル化繊維の編み物、織物あるいは不織布状のシートに、易ゲル化繊維の繊維状又はパルプ状物を後から交絡させる方法によっても複合繊維が形成できる。具体的には、例えば、非ゲル化繊維の織物に、片面あるいは両面に易ゲル化繊維の短繊維シートを積層したのち、ニードルパンチあるいは気流又は水流によって、非ゲル化繊維と易ゲル化繊維とを交絡させることができる。さらに、非ゲル化繊維と易ゲル化繊維の複合繊維の織物又は編み物に成形するか、あるいは非ゲル化繊維を湿式抄造しシート化した後、熱可塑性の易ゲル化繊維を融着させる方法によっても複合繊維を形成することができる。

【0064】次に電極群形成工程では、図3の符号6に示すように正極20と負極21との間に、ベースポリマー22を配置して電極群23とし、この電極群を電池容器24に収納する。

【0065】次にゲル化工程では、図3中符号7で示すように、塩基性架橋剤と有機電解液とを混合してゲル化液Gを調製する。そして、このゲル化液Gを符号8に示すように、電池容器24内の電極群23に添加する。更に図中符号9に示すように、電池容器23を封口板25により封口する。

【0066】その後熱処理工程として、電池容器23を封口した状態で熱処理を行うことにより、ゲル化液中の塩基性架橋剤によりベースポリマー22を架橋させるとともに有機電解液によりベースポリマー22をゲル化させてポリマー電解質Eとし、符号10に示すリチウム二次電池26が得られる。熱処理条件は先の製造方法と同様に、40～85℃の範囲で5～600分間の条件とすることが好ましい。

【0067】本実施形態のリチウム二次電池の製造方法によれば、あらかじめベースポリマーを電池容器内に挿入し、あとから塩基性架橋剤を有機電解液とともに添加してベースポリマーを架橋するので、電池容器内でポリマー電解質を形成することができ、リチウム二次電池に製造工程を簡素化して生産性を高くすることが可能になる。また、重合開始剤が不要なので、重合開始剤の反応生成物がポリマー電解質中に残存して充放電反応に悪影響を及ぼすことがなく、また重合開始剤の反応に伴うガス発生も起きることもない。

【0068】尚、本実施形態においては、酸性基と易ゲル化官能基とを各々複数有して非プロトン性溶媒によりゲル化可能な易ゲル化繊維に代えて、塩基性基と易ゲル化官能基とを各々複数有して非プロトン性溶媒によりゲル化可能な易ゲル化繊維を用い、塩基性架橋剤に代えて

酸性架橋剤を用いても良い。また、酸性ポリマーと塩基性化合物との組み合わせに代えて、酸性ポリマーと塩基性ポリマーとの組み合わせでも良い。更に、ベースポリマー、塩基性架橋剤、酸性架橋剤の組み合わせによっては、熱処理を行わなくても良い。

【0069】

【実施例】(試料1)

(1)不織布の調製

易ゲル化繊維として、アクリル酸2wt%とメタクリレート10wt%とアクリルニトリル88wt%の共重合体からなる繊維径 $7\mu\text{m}$ 、繊維長4mmの繊維Aを用意した。また、非ゲル化繊維として、ポリプロピレン50wt%とポリエチレン50wt%との分割繊維からなる繊維径 $10\mu\text{m}$ 、繊維長4mmの繊維Bを用意した。次に、繊維Aと繊維Bとを、繊維Aを10%、繊維Bを90%の割合で混合抄造し、熱融着により不織布化した。不織布化した分割繊維を水流分割後、ロールプレスにより厚さ50 $\mu\text{m}$ に調厚して、複合繊維である不織布を調製した。

【0070】(2)ゲル化液の調製

EC+DEC(3+7)の混合溶媒に1.3MのLiPF<sub>6</sub>を溶解させた有機電解液を用意した。なお、ECとDECは3:7の体積比で混合したものである。また、ECはエチレンカーボネートの略称であり、DECはジエチルカーボネートの略称である。また、塩基性架橋剤であるTAZMを用意した。そして、この塩基性架橋剤と上記有機電解液とを5:95の重量比で混合し、ゲル化液とした。

【0071】(3)スパイラル型リチウム二次電池の作成

LiCoO<sub>2</sub>を活物質とする正極と、炭素を活物質とする負極との間に、上記(1)で調製した不織布を挟んで渦巻き状に巻き、図2の素電池を製作した。これをアルミのラミネートケースに入れ、上記(2)で調製したゲル化液3.0gを注液し、封止した。これを75℃の雰囲気にて24時間放置して、ゲル化、及び架橋反応を進行させ、容量600mAhの渦巻き型リチウム二次電池とした。

【0072】(4)コイン型リチウム二次電池の作成

コイン型電池の正極ケースに、LiCoO<sub>2</sub>を活物質とする正極と、上記(1)で調製した不織布と、パッキンを配置する。これに上記(2)で調製したゲル化液60 $\mu\text{g}$ を注液する。つぎに炭素を活物質とする負極、負極蓋で封口した。これを、75℃の雰囲気にて24時間放置して、ゲル化、及び架橋反応を進行させ、直径20mm、高さ1.6mm(CR2016サイズに相当)、容量5mAhのコイン型リチウム二次電池とした。

【0073】(試料2)不織布の調製において、繊維Aを20%、繊維Bを80%の割合とした以外は試料1と同様にして、スパイラル型及びコイン型のリチウム二次

電池を調製した。

【0074】(試料3) ゲル化液の調製を以下のように変更した以外は試料1と同様にして、スパイラル型及びコイン型のリチウム二次電池を調製した。すなわち、試料3においては、EC+DEC (3+7) の混合溶媒に1、3MのLiPF<sub>6</sub>を溶解させた有機電解液を用意した。また、TAZOと上記【化3】のR<sub>3</sub>がHである化合物とが、25:75の割合で混合した塩基性架橋剤を用意した。そして、この塩基性架橋剤と上記有機電解液とを3:97の重量比で混合し、ゲル化液とした。

【0075】(試料4) 不織布の調製において、繊維Aを20%、繊維Bを80%の割合とした以外は試料3と同様にして、スパイラル型及びコイン型のリチウム二次電池を調製した。

【0076】(試料5)

(1) 不織布の調製

易ゲル化繊維として、メタクリレート10wt%とアクリルニトリル90wt%の共重合体からなる繊維径φ7μm、繊維長4mmの繊維A'を用意した。また、非ゲル化繊維として、ポリプロピレン50wt%とポリエチレン50wt%との分割繊維からなる繊維径φ10μm、繊維長4mmの繊維B'を用意した。次に、繊維A'と繊維B'とを、繊維A'を10%、繊維B'を90%の割合で、試料1と同様に不織布化し、水流分割後、ロールプレスにより厚さ50μmに調厚して、複合繊維である不織布を調製した。

【0077】(2) 有機電解液の調製

EC+DEC (3+7) の混合溶媒に1、3MのLiPF<sub>6</sub>を溶解させた有機電解液を用意した。

【0078】(3) スパイラル型リチウム二次電池の作成

LiCoO<sub>2</sub>を活性物質とする正極と、炭素を活性物質とする負極との間に、上記(1)で調製した不織布を挟んで渦巻き状に巻き、図2の素電池を製作した。これをアルミのラミネートケースに入れ、上記(2)で調製した有機電解液3.0gを注液し、封止した。これを75℃の雰囲気にて24時間放置して、ゲル化を進行させ、容量600mAhの渦巻き型リチウム二次電池とした。

【0079】(4) コイン型リチウム二次電池の作成  
コイン型電池の正極ケースに、LiCoO<sub>2</sub>を活性物質とする正極と、上記(1)で調製した不織布gと、パッキンを配置する。これに上記(2)で調製したゲル化液60μgを注液する。つぎに炭素を活性物質とする負極、負極蓋で封口した。これを、75℃の雰囲気にて24時間放置して、ゲル化を進行させ、直径20mm、高さ1.6mm (CR2016サイズに相当)、容量5mAhのコイン型リチウム二次電池とした。

【0080】(試料6) 不織布の調製において、繊維A'を20%、繊維B'を80%の割合とした以外は試

料5と同様にして、スパイラル型及びコイン型のリチウム二次電池を調製した。

【0081】(実験1) 試料1~6のスパイラル型リチウム二次電池について、85℃で1時間加熱後、5分間室温で放置した後、アルミのラミネートケースを端の部分で裁断した。そして、これを40kgf (約392N) で10秒間プレスした。その結果、本発明に係る試料1~4では漏液が認められなかったが、試料5、6では漏液が認められた。この結果から、本発明によれば、高温での耐漏液性に優れたポリマー電解質とできることが確認された。

【0082】(実験2) 試料1~6のコイン型リチウム二次電池について、定電流一定電圧充電の後に定電流放電を行う充放電試験を行った。この充放電試験において、定電流一定電圧充電は、0.5Cの電流で電圧が4.2Vに達するまで定電流充電したあとに、4.2Vで9時間定電圧充電する条件で行った。また、定電流放電は、0.2C、0.5C、又は1.0Cの定電流で電圧が2.75Vに達するまで放電する条件で行った。結果を図4に示す。この結果から、試料1~6に有意の差は認められず、本発明に特有のポリマー電解質の組成は、電池特性上問題がないことが確認された。

【0083】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明のポリマー電解質によれば、易ゲル化繊維が有機電解液によって膨潤してゲル化するので、有機電解液を複合繊維と一体化することができる。また、非ゲル化繊維が含まれていると共に、易ゲル化繊維の酸性基又は塩基性基が塩基性架橋剤によって架橋されているので、複合繊維の骨格を維持しやすい。そのため、複合繊維のゲル化部分が、有機電解液と共に複合繊維の他の部分から解離してしまうことがない。また架橋は酸塩基反応によるので反応率が極めて高く、架橋構造の形成がまんべんなく行われ、架橋が不十分になるおそれはない。また、易ゲル化繊維の酸性基又は塩基性基と塩基性又は酸性の架橋剤が反応して架橋されている構造であるため、高温時に架橋構造が壊れることがない。したがって、有機電解液を確実に保持すると共に、耐熱性に優れたポリマー電解質を構成することができる。

【図面の簡単な説明】

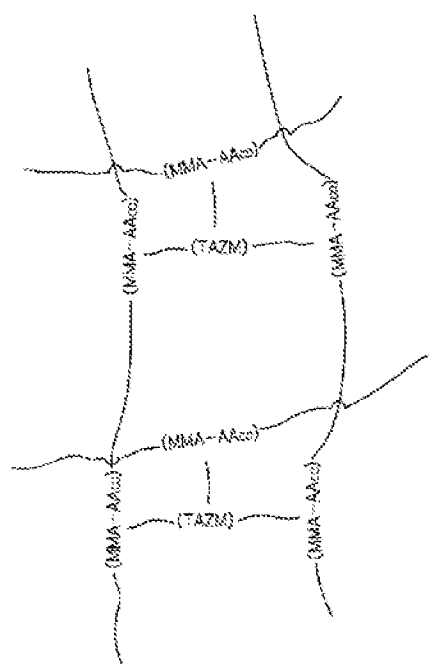
【図1】 本発明の実施形態であるポリマー電解質の架橋構造を示す模式図である。

【図2】 本発明の実施形態であるリチウム二次電池における素電池の斜視図である。

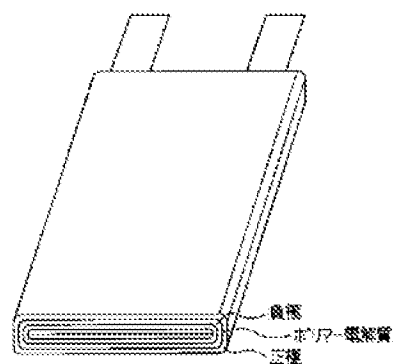
【図3】 本発明の実施形態であるポリマー電解質の製造方法を説明するための工程図である。

【図4】 実施例に係るリチウム二次電池の電池特性を示すグラフである。

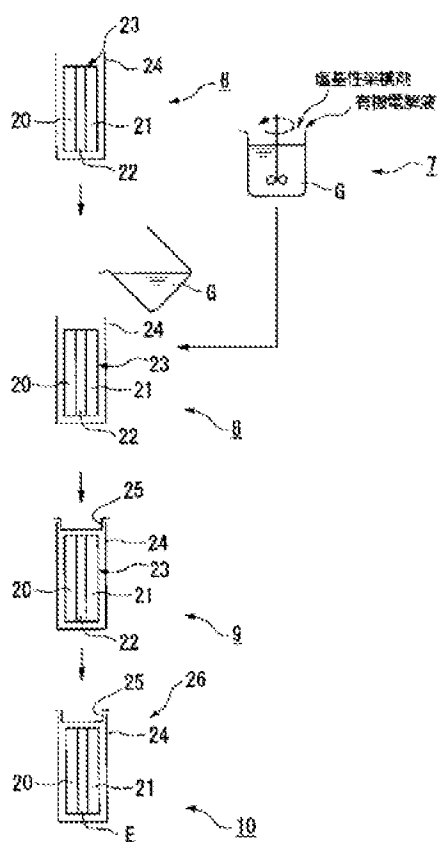
【図1】



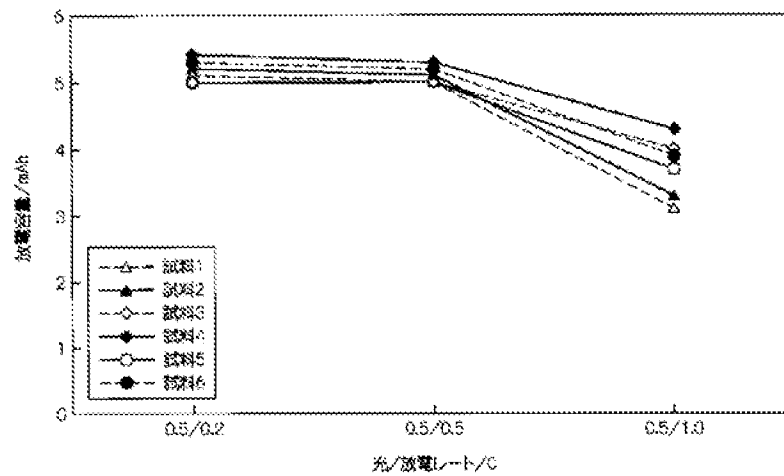
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4F070 AA29 AA32 AC40 AC45 AC50  
 GA10 GC01  
 SG301 CA30 CD01  
 SH021 AA06 BB01 BB07 BB09 CC05  
 EE01 EE02 EE17 EE18 EE20  
 EE23 EE39 HH06  
 SH029 AJ12 AJ15 AK02 AK03 AK05  
 AK15 AL06 AL07 AL12 AM02  
 AM03 AM04 AM05 AM07 AM16  
 BJ04 BJ14 CJ02 CJ08 CJ11  
 DJ04 DJ15 EJ11 EJ12 HJ02  
 HJ14